



***Estudio del efecto de la impregnación con calcio en la
preservación de papaya***

Nancy Noelia Lovera

Tesis presentada ante la Facultad de Ingeniería como requisito para la
obtención del grado académico de
DOCTOR EN INGENIERÍA

Director: Dra. Viviana O. Salvadori
Codirector: Dra. Laura A. Ramallo

Jurado de Tesis: Dra. Marina De Escalada Pla
Dra. Daniela M. Salvatori
Dra. Roxana A. Verdini

Fecha de la defensa oral y pública: 18 de marzo de 2016

El presente trabajo de Tesis para optar al título de Doctor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA-UNLP-CONICET) y en el Instituto de Materiales de Misiones (IMAM-FCEQyN-UNaM).

Departamento de Ingeniería Química - Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata

Para Leandro, mi tan soñado hijo.

Agradecimientos

A mi maravilloso hijo, Leandro, que con sus 3 añitos, me demostró tanta comprensión y aliento pasando horas “trabajando juntos”.

A mi Madre, Francisca, por su amor incondicional, su gran sabiduría, sus consejos y su gran entrega por todos los que ama.

A Fabián, mi esposo, por su amor, paciencia y aliento.

A mis hermanos Romi, Victor, Marco y a sus familias por el gran apoyo y aliento.

A la Dra. Viviana Salvadori por la confianza durante el desarrollo de la tesis y su gran calidez humana.

A la Dra. Laura Ramallo por alentarme a iniciar el doctorado, por la confianza y apoyo incondicional.

A los becarios (muchos ya investigadores) del CIDCA por su gran solidaridad y tantos lindos momentos compartidos.

A Mica, Daniela, Sandro, Emmanuel y Rody, mi grupo de trabajo en el CIDCA, por su ayuda, momentos compartidos y gran calidez humana.

A Jackie por los momentos compartidos y por haber hecho tan feliz mi estadía en La Plata.

A mi gran amiga Ceci, a Vale, Pauli y Ariel (Becarios del IMAM) y al Ing. Huk, por los momentos compartidos, por su aliento y apoyo emocional.

A Norma Buceta, Claudio Piccone y Luis Roche por su asistencia técnica y calidez humana.

A mis hermanas del alma: Adriana, Luisa, Mariela y Sabrina por estar siempre a mi lado.

A Negrita y familia por haberme acompañado estos años y por cuidar a Lean.

A las Instituciones: CIDCA, FI (UNLP), LASEICIC, FCEQyN (UNaM) por brindarme sus instalaciones para el desarrollo de la tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme financiado la realización del doctorado, con las becas Tipo I AVG y de Finalización de Doctorado

Los resultados presentados en este trabajo de tesis doctoral han sido parcialmente publicados en:

- N. N. Lovera, L. A. Ramallo, V. O. Salvadori. 2014. Effect of processing conditions on calcium content, firmness and color of papaya in syrup. Journal of Food Processing, v 2014, Article ID 603639, 8 págs.
- N. N. Lovera, L. A. Ramallo, V. O. Salvadori. 2015. Congelación de frutos maduros de mamón (Carica papaya L.). Actas del V Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina. Investigaciones y avances en ingeniería de los alimentos: 83-93, ISBN 978-987-4020-00-0
- N. N. Lovera, L. A. Ramallo, V. O. Salvadori. 2015. Contenido de carotenos y caracterización sensorial de mamón (Carica papaya L.) en almíbar. Actas del V Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina. Investigaciones y avances de análisis físicos, químicos y sensoriales: 369-379, ISBN 978-987-45738-6-5
- N. N. Lovera, M. M. Ureta, D. F. Olivera. 2013. Determinación de indicadores de calidad físicos y sensoriales de mamón en almíbar. La Alimentación Latinoamericana, Año XLVII, N° 306, págs. 44-48, ISSN 0325-3384.
- N. N. Lovera, L. Ramallo, V. O. Salvadori. 2013. Efecto de la cocción y del grado de maduración de frutas de mamón (Carica papaya L.) sobre la calidad del mamón en almíbar. Revista de Ciencia y Tecnología. Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales. UNaM. Año 15, N° 20, págs. 44–51, ISSN 1851-7587.
- N. N. Lovera, V. O. Salvadori, L. A. Ramallo. Aplicación de la deshidratación osmótica en la elaboración de mamón (Carica papaya L.) en almíbar. 2013. Actas del XIV Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos, CYTAL, Rosario, Argentina. ISBN 978-987-22165-5-9.
- N. N. Lovera, L. A. Ramallo, V. O. Salvadori. Retención de calcio y firmeza durante la cocción de frutas de mamón (Carica papaya L.) verde y madura. 2013. Actas del IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina. Libro Calidad Tecnológica: 202-208.
- N. N. Lovera, L. A. Ramallo, V. O. Salvadori. 2011. Efecto de la impregnación con calcio sobre las propiedades nutricionales, de textura y color del mamón

(Carica papaya L.). Actas del VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos CIBIA8, AS-033, Lima, Perú.

- N. N. Lovera, N. N. Buceta, V. O. Salvadori. 2011. Efecto del pretratamiento con sales de calcio sobre las propiedades nutricionales, de textura y color del mamón (Carica papaya L.). Actas del XIII Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos, CYTAL, Buenos Aires.
- N. N. Lovera, M. M. Ureta, D. F. Olivera. 2011. Determinación de indicadores de calidad físicos y sensoriales de mamón en almíbar. Actas del XIII Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos, CYTAL, Buenos Aires.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 <i>Objetivos Generales</i>	2
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	2
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	3
2.1 ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ESPECIE	3
2.1.1 <i>Distribución geográfica de la especie</i>	4
2.1.2 <i>Características de la planta y flores</i>	5
2.1.3 <i>Características del fruto de papaya</i>	7
2.1.4 <i>Variedades de papaya</i>	9
2.1.5 <i>Producción mundial y nacional</i>	11
2.1.6 <i>Productos derivados</i>	12
2.3 IMPREGNACIÓN CON CALCIO	14
2.3.1 <i>Relación con la estructura celular y las propiedades mecánicas</i>	15
2.3.2 <i>Aspecto nutricional</i>	18
2.3.3 <i>Sales de calcio de uso alimenticio</i>	20
2.3.4 <i>Antecedentes en otros frutos</i>	21
2.3.5 <i>Modelado matemático</i>	22
2.4 COCCIÓN EN ALMÍBAR	24
2.4.1 <i>Elaboración de mamón en almíbar</i>	24
2.4.2 <i>Antecedentes en otros frutos</i>	25
2.5 CONGELACIÓN	26
2.5.1 <i>Fundamentos de congelación</i>	26
2.5.2 <i>Aspectos físicos de la congelación</i>	26
2.5.3 <i>Aspectos bioquímicos de la congelación</i>	28
2.5.4 <i>Métodos de congelación</i>	29
2.5.5 <i>Dehidrocongelación</i>	32
2.5.6 <i>Antecedentes de congelación de frutos tratados con calcio</i>	32
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	34
3.1 MATERIA PRIMA	35
3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	35
3.3 IMPREGNACIÓN CON CALCIO	36
3.3.1 <i>Condiciones de impregnación</i>	36
3.3.2 <i>Metodología de impregnación</i>	37

3.3.3 Modelado matemático	38
3.4 COCCIÓN EN ALMÍBAR	48
3.5 CONGELACIÓN Y DESCONGELACIÓN	50
3.5.1 Metodología y condiciones de operación.....	50
3.5.2 Cálculo del tiempo de congelación	52
3.6 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS	55
3.6.1 Contenido de agua o humedad	55
3.6.2 Contenido de sólidos solubles.....	55
3.6.3 Actividad acuosa y pH.....	55
3.6.4 Contenido de calcio.....	55
3.6.5 Carotenos totales	56
3.6.6 Propiedades mecánicas	57
3.6.7 Color	58
3.6.8 Encogimiento	58
3.6.9 Exudado y pérdida de masa.....	59
3.6.10 Microscopía electrónica de barrido.....	59
3.6.11 Propiedades termofísicas.....	60
3.7 ANÁLISIS SENSORIAL DE MAMÓN EN ALMÍBAR	61
3.7.1 Análisis descriptivo.....	61
3.7.2 Análisis de aceptabilidad	64
3.8 ANÁLISIS SENSORIAL DE PAPAYA CONGELADA.....	65
3.8.1 Test del triángulo.....	65
3.8.2 Análisis de aceptabilidad	66
3.9 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	67
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
SECCIÓN I. IMPREGNACIÓN CON CALCIO.....	71
4.1.1 Caracterización de la fruta de papaya	71
4.1.2 Ganancia de calcio.....	71
4.1.3 Modelado matemático	74
4.1.4 Propiedades mecánicas	88
4.1.5 Color	93
4.1.6 Conclusiones	94
SECCIÓN II. COCCIÓN EN ALMÍBAR	99
4.2.1 Efecto de los distintos tratamientos de impregnación	100
4.2.2 Influencia del grado de maduración de la fruta.....	105
4.2.3 Análisis sensorial de mamón en almíbar	114
4.2.4 Conclusiones	128

SECCIÓN III. CONGELACIÓN.....	130
4.3.1 Congelación de papaya por diferentes métodos.....	130
4.3.2 Análisis sensorial de mamón congelado.....	158
4.3.3 Conclusiones	160
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES	162
NOMENCLATURA.....	165
BIBLIOGRAFÍA.....	168
ANEXOS	178
ANEXO I. DEFINICIONES DEL CÓDIGO ALIMENTARIO ARGENTINO DE FRUTAS Y HORTALIZAS COCIDOS EN ALMÍBAR	178
ANEXO II. ENCUESTAS	179
ANEXO III. PLANILLAS DE ANÁLISIS SENSORIAL DE MAMÓN EN ALMÍBAR.....	181
ANEXO IV. PLANILLAS DE ANÁLISIS SENSORIAL DE MAMÓN CONGELADO	184

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Aunque la provincia de Misiones presenta condiciones climáticas propicias para la producción de gran variedad de frutas tropicales, el sector agrícola de la región históricamente ha enfrentado varias dificultades que afectan directamente su situación económica. Entre las más importantes, y viables de solucionar, figuran las relacionadas a la comercialización de sus productos: precios excesivamente bajos en el mercado local e importantes distancias de los grandes centros urbanos. Estos factores, reforzados por las altas temperaturas que favorecen la cinética de deterioro post-cosecha, hacen que la producción de frutas no sea una actividad desarrollada en todo su potencial. Entre los frutos cultivados en la provincia, encontramos el mamón o papaya (*Carica papaya* L.), existen unas 360 hectáreas de plantaciones de la especie que producen anualmente unas 6800 toneladas de fruta. La cosecha se realiza cuando la fruta se ha desarrollado completamente y antes de su maduración, cuando la concentración de carotenos aún no es significativa, desaprovechando este importante nutriente. La producción es destinada exclusivamente al sector industrial local y nacional, para la elaboración de fruta en almíbar, fruta abrillantada y mermelada. Particularmente la elaboración de papaya en almíbar presenta características artesanales y su manufactura se rige por tradiciones culinarias con escaso conocimiento del efecto de las variables de operación sobre la calidad nutricional y sensorial del producto final.

Con el avance del proceso de maduración de la fruta, el mamón intensifica sus características organolépticas e incrementa el contenido de carotenos. Esto permite suponer que el diseño de un proceso de preservación de papaya que contemple la selección de frutos maduros y el enriquecimiento de la matriz vegetal con calcio, podría generar un alimento de alto valor nutricional y organoléptico.

En base a lo expuesto y con el espíritu de desarrollar productos de alto valor agregado, se plantea el estudio de la impregnación de fruta de papaya madura con sales de calcio como pretratamiento para la elaboración de la fruta en almíbar y de la fruta congelada. La incidencia de la etapa de pretratamiento sobre la calidad del producto final, se analiza considerando principalmente los cambios nutricionales y sensoriales impartidos por distintas condiciones de elaboración propuestas en el presente trabajo de tesis.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Generales

El objetivo de este trabajo de tesis es estudiar el efecto de distintas condiciones de impregnación con sales de calcio en la calidad de papaya en almíbar y congelada, considerando principalmente las características nutricionales y sensoriales del producto final.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudiar experimentalmente la viabilidad de la impregnación de papaya madura con lactato de calcio y gluconato de calcio.
- Explicar mediante modelos matemáticos la cinética del proceso para un mejor control de las variables de operación (concentración de la solución de calcio, temperatura y tiempo de impregnación).
- Evaluar la aplicabilidad de distintos modelos matemáticos para explicar el proceso de impregnación con calcio.
- Evaluar la influencia de la impregnación con calcio sobre la calidad de papaya en almíbar.
- Estudiar la influencia de la impregnación con calcio y del método de congelación sobre las características físicas y organolépticas de papaya congelada.
- Caracterizar y analizar la calidad y la aceptabilidad sensorial de los productos obtenidos.

CAPÍTULO 2.

ANTECEDENTES

Capítulo 2. ANTECEDENTES

2.1 Origen y caracterización de la especie

El mamón o papayo (*Carica papaya* L.) es una planta que pertenece a la familia de las caricáceas. En la provincia de Misiones, su fruto se conoce con el nombre de mamón. El mismo recibe numerosos nombres comunes, que dependen del idioma (Tabla 2.1). Antes de la llegada de los europeos, en México se le daba el nombre chichihualtzapotl, que en náhuatl (lengua autóctona mexicana) significa «zapote nodriza», y era un fruto relacionado con la fertilidad.

Tabla 2.1: Nombres comunes de la fruta según el idioma.

Nombres comunes	Idioma (Región)
Papaya	Inglés
Pawpaw	Inglés (Australia)
Papayer	Francés
Melonenbaum	Alemán
Papajabaum	Alemán
Papajapflanze	Alemán
Mamão	Portugués (Brasil)
Papaia	Portugués (Brasil)
Mamón	Español
Papayero	Español
Papaja	Sueco

El origen de la planta de mamón es más bien incierto, pero hay un cierto acuerdo entre los botánicos que se originó en las tierras bajas de América Central entre el sur de México y Nicaragua (Chan, 2009), a partir de la hibridación entre dos especies mexicanas. Según el catálogo de las plantas vasculares del cono Sur del Instituto de Botánica Darwinion (IBODA-CONICET, 2014), la especie presenta las características detalladas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Clasificación y detalles de la especie.

Reino	Plantae
División	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Orden	Brassicales
Familia	Caricaceae
Género	Carica
Especie	Papaya
Sigla sp.	L.
Hábito	Arbolito (Perenne)
Status	Nativa

2.1.1 Distribución geográfica de la especie

La papaya se distribuye en numerosos países tropicales y subtropicales del mundo (Figura 2.1). La distribución sobre varias regiones geográficas se produjo por la abundancia de las semillas en la fruta y su gran viabilidad. Se han registrado plantas nativas en México, Belice, Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicaragua, Panamá, Guayana Francesa, Guyana, Surinam, Venezuela, Brasil, Bolivia, Colombia, Ecuador, Perú, Argentina y Paraguay. Su cultivo se lleva a cabo en estos países así como también en otros países de África (Nigeria, Tanzania, Malawi, Sudáfrica, etc.), de América del Norte (Florida y Hawai, Estados Unidos), de Centroamérica (Bahamas, Cuba, República Dominicana, Granada, Guadalupe, Haití, Jamaica, Martinica, Puerto Rico, San Vicente y las Granadinas, Trinidad y Tobago; Islas Vírgenes de Estados Unidos), Asia (India, China, Malasia, Indonesia, Filipinas, etc.), Oceanía (Australia).

En nuestro país, el mamón se cultiva en las provincias de Misiones, Corrientes, Formosa, Jujuy y Salta. En la provincia de Misiones no existen estudios sistemáticos sobre el área cultivada y la localización de las mismas, no obstante se han registrado plantaciones de pequeños productores en varias zonas. La más importante es la del Alto Uruguay (municipios del departamento de 25 de Mayo) donde existen unas 200 hectáreas cultivadas. En la zona Centro Norte (Pozo Azul y Comandante Andresito), existen unas 70 hectáreas. En la zona Centro Oeste, Colonia Oasis y Colonia Polana, se registran un total de 25 hectáreas, mientras que en Garuhapé y El Alcázar, existen alrededor de 20 hectáreas.

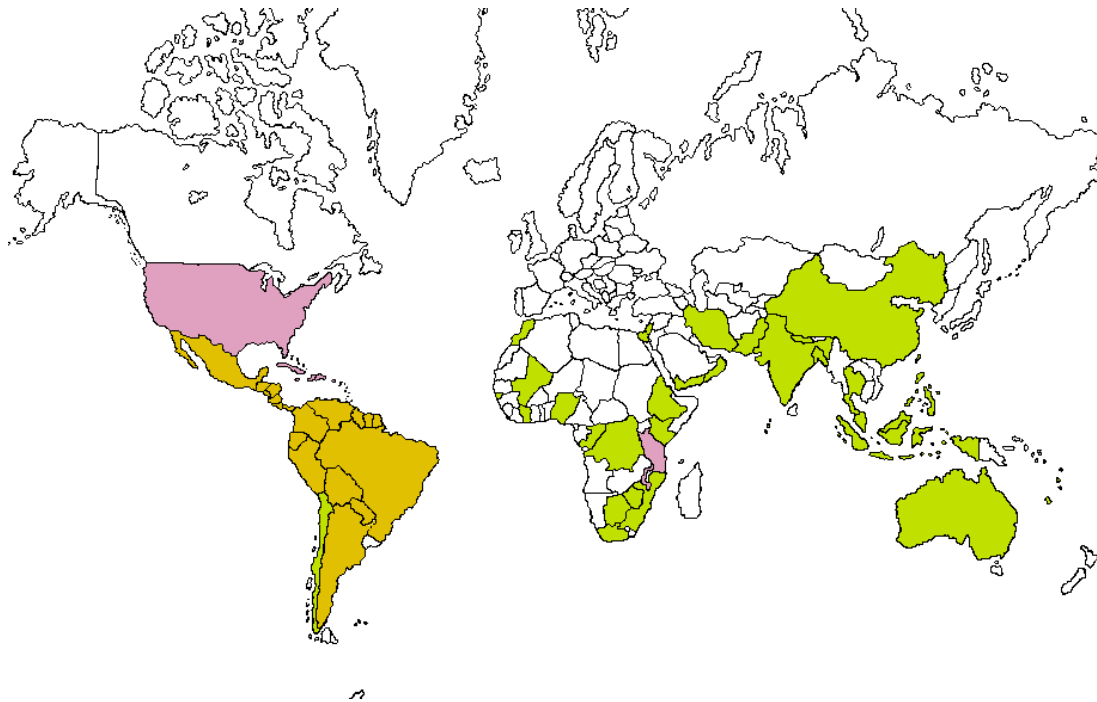


Figura 2.1: Distribución de plantas nativas y plantaciones de papaya a nivel mundial.
 Naranja: Nativa y Cultivada. Rosa: Naturalizada y Cultivada. Verde: Cultivada.
 (Elaboración propia en base a Germplasm Resources Information Network - (GRIN)-
 Departamento de Agricultura de Estados Unidos y FAOSTAT).

2.1.2 Características de la planta y flores

La planta de papaya (Figura 2.2) posee una raíz principal que puede desarrollarse hasta un metro de profundidad. Es una planta arbustiva que puede llegar a una altura de 8 a 10 metros en 3 ciclos agrícolas. El desarrollo del tallo es de un solo eje, sin embargo en cada nudo existe una yema que se puede convertir en rama. Las hojas son palmeadas.



Figura 2.2: Planta de mamón o papaya con flores y frutos.

Las flores son de color blanco, nacen en el tallo, poseen 5 pétalos y 5 sépalos. La polinización de las flores se produce por el viento y muchas veces por insectos. Resulta interesante conocer los diferentes tipos de flores del mamón ya que de ellas depende la forma del fruto que dará la planta. La misma desarrolla tres tipos de flores: la flor femenina o pistilada, la flor masculina o estaminada y la flor hermafrodita (Figura 2.3). Las flores femeninas requieren de la presencia de polen de otras plantas para la fecundación y formación de semillas. Los frutos provenientes de ellas son redondos u ovalados.

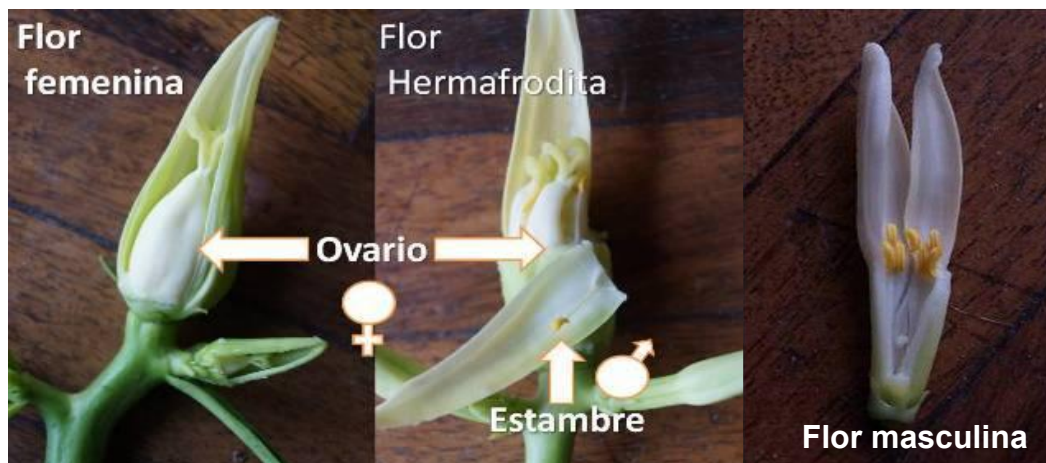


Figura 2.3: Flores de papaya, fuente: <http://www.agro-tecnologia-tropical.com>

Las flores masculinas se desarrollan en un pedúnculo alargado, presentan un ovario rudimentario que se puede volver funcional en algún momento y forma frutos muy pequeños, no comerciales.

Las flores hermafroditas presentan órganos masculinos y femeninos, crecen en racimos cortos y pueden ser de 3 tipos: *hermafrodita pentándrica* que produce frutos globosos con 5 lóbulos o surcos muy marcados, *hermafrodita intermedia* origina frutos de diversas formas y de bajo valor comercial y *hermafrodita perfecta o elongata* son las más comunes y producen frutos alargados, lisos en su primera mitad y ligeramente lobulados hacia la punta, de buena calidad, carnosos y con el espacio interno más reducido que los frutos redondos o lobulados (Chan, 2009).

El patógeno más importante que afecta a las plantaciones de papaya se conoce como el virus de la mancha anillada (PRSV-Papaya Ring Spot Virus). Los insectos (áfidos o pulgones) sirven de transporte del virus. Para combatir posibles infecciones, los agricultores han utilizado tradicionalmente insecticidas. El desarrollo de plantas transgénicas resistentes al virus se ha convertido en una estrategia importante para el control del virus.

2.1.3 Características del fruto de papaya

El fruto de mamón puede ser cilíndrico, alargado, en forma de pera o de forma globular, oval o redonda. La forma depende de la variedad y del tipo de flor del cual se han formado. El tamaño de la fruta puede variar de 15 a 50 cm de largo, 10 a 20 cm de espesor y 0,25 a 3 kg o más en peso.

El fruto de papaya (Figura 2.4) está formado por tres partes:

- a- El exocarpio o cáscara.
- b- El mesocarpio o pulpa.
- c- El endocarpio que contiene las semillas y mucílago.



Figura 2.4: Fruta de papaya, fuente: <http://www.naturespride.eu>

La papaya madura es rica en hierro y calcio, es un buen recurso de vitamina A y B y un excelente recurso de vitamina C. Estas vitaminas tienen un alto poder antioxidante. Todos los nutrientes de la fruta (Tabla 2.3) mejoran el sistema cardiovascular, protegen contra enfermedades del corazón, ataques al corazón, y previenen el cáncer de colon. Asimismo, es un excelente recurso de β -carotenos que previene el daño producido por los radicales libres, que pueden ser los responsables de muchas formas de cáncer (Vij y Yash, 2015).

La fruta inmadura tiene la piel verde y es rica en un látex blanco lechoso. La pulpa de la fruta inmadura es de color blanca, mientras que en la fruta madura varía de amarillo a rojizo, según la variedad. La cavidad central, que puede ser redonda o en forma de estrella, presenta numerosas semillas.

Tabla 2.3: Composición aproximada y nutrientes de papaya.

	Unidad	Valor por 100 g	%IDR
Composición			
Agua	g	88,06±1,096	
Azúcares totales	g	7,82±1,405	
Fibra alimentaria	g	1,7±0,184	
Proteínas (Nx6,25)	g	0,47±0,094	
Lípidos totales	g	0,26±0,145	
Cenizas	g	0,39±0,087	
Nutrientes			
Licopeno	µg	1828±206,7	5
β-caroteno (Provitamina A)	µg	274±122,1	3
Tiamina (Vitamina B1)	mg	0,023±0,006	2
Riboflavina (Vitamina B2)	mg	0,027±0,005	2
Niacina (Vitamina B3)	mg	0,357±0,027	2
Ácido pantoténico (Vitamina B5)	mg	0,191±0,052	4
Vitamina B6	mg	0,038±0,012	3
Ácido fólico (Vitamina B9)	µg	37±1,51	9
Ácido ascórbico (Vitamina C)	mg	60,9±3,84	102
Vitamina E	mg	0,3±0,097	2
Vitamina K	µg	2,6	2
Calcio	mg	20±2,11	2
Hierro	mg	0,25±0,062	2
Magnesio	mg	21±1,67	6
Manganeso	mg	0,04±0,016	2
Fósforo	mg	10±2,21	1
Potasio	mg	182±11,14	4
Sodio	mg	8±2,03	1
Zinc	mg	0,08±0,008	1

Fuente: United States Department of Agriculture (USDA) National Nutrient Database for Standard Reference, Release 27. %IDR Ingesta diaria recomendada para adultos.

El grado de maduración de los frutos de papaya se relaciona con la coloración de la cáscara. Pereira y col. (2009) describen 6 grados de madurez que van atravesando los frutos completamente desarrollados, después de cosechados y almacenados a 24°C y 75% de HR (Tabla 2.4).

Tabla 2.4: Grados de madurez de frutos de papaya.

Grado de madurez	Descripción
0	Fruto completamente desarrollado. Cáscara 100% de color verde.
1	El color amarillo no cubre más del 15% de superficie de la fruta.
2	Fruto $\frac{1}{4}$ maduro. Cáscara con hasta 25% de superficie amarilla, rodeada de verde claro.
3	Fruto $\frac{1}{2}$ maduro. Cáscara con hasta 50% de superficie amarilla, rodeada de verde claro.
4	Fruto $\frac{3}{4}$ maduro. Cáscara de entre 50-75% de superficie amarilla, rodeada de verde claro.
5	Cáscara con 75 a 100% de superficie amarilla.

Adaptado de Pereira y col. (2009).



Figura 2.5: Grados de madurez 1, 2, 4 y 5.

2.1.4 Variedades de papaya

Debido a que el mamón se reproduce mediante semillas, se han desarrollado un gran número de variedades, empleándose en cada zona de cultivo las que mejor se adaptan a las condiciones climatológicas. Se cultivan numerosas variedades de papaya en todo el mundo. Las variedades o cultivares de papaya se dividen en dos grandes grupos: uno de frutas grandes, mencionado por varios autores con el nombre de "Formosa" y otro de frutas pequeñas, conocido con el nombre de "Solo". El nombre "Solo" hace referencia al tamaño de la fruta que resulta adecuado para una única porción, incluye cultivares que producen fruta deseables para la exportación, con pulpa

de color amarillo-rojizo, tamaño pequeño, de forma de pera u oval y de peso comprendido entre 300 y 650 g. Las frutas del grupo "Formosa", de forma oblonga, tienen la pulpa de color rojizo y cada una pesa entre 1000-3000 g, este grupo está compuesto por híbridos comerciales (De Oliveira y col., 2012). En la Tabla 2.5 se describen las variedades de importancia comercial dentro de cada grupo.

Tabla 2.5: Descripción de variedades de papaya de importancia comercial.

Variedad	Características	Comentarios
<i>Grupo Solo</i>		
Sunrise y Sunset	350-500 g Piriforme Pulpa rojo-anaranjada Aroma agradable 15-17 °Brix	Utilizada para desarrollar la primera variedad resistente al virus PRSV (SunUp)
Kopoho	400-550 g Piriforme Pulpa amarillo-anaranjada Sabor fuerte 14-16 °Brix	Se cruzó con SunUp para obtener Rainbow resistente al virus PRSV
Eksotica	600-800 g Periforme Pulpa Rojo-anaranjada Aroma agradable 12-14 °Brix	Esta variedad tiene a la Sunrise como progenitor.
<i>Grupo Formosa</i>		
Maradol	~1,5 kg Alargada Pulpa roja y firme Sabor fuerte 10-11 °Brix	Originaria de Cuba, ampliamente cultivada en México y América del Sur
Tainung 01 y 02	1-1,3 kg Alargada Pulpa roja 10-13 °Brix	Híbridos desarrollados en Taiwan
Calimosa (Caliman 01)	~1,25 kg Alargada Pulpa roja 12-13 °Brix	Híbrido de Tainung desarrollado en Brasil, cultivado en Misiones.

En la Figura 2.6 y 2.7 se muestran cultivares de mamón del grupo Solo y del grupo Formosa.



Figura 2.6: Variedades Sunrise y Kopoho del grupo Solo, fuente: <http://www.hawaiipapaya.com>



Figura 2.7: Variedades Caliman 01 y Tainung 01 del grupo Formosa, fuente: <https://www.sementesfeltrin.com.br>

2.1.5 Producción mundial y nacional

La producción mundial de papayas fue de 12412000 toneladas en el año 2012. Los principales productores fueron India, Brasil e Indonesia con el 41,58; 12,23; 7,30% del total de la producción mundial, respectivamente. Le siguen en el ranking República Dominicana, Nigeria y México. Argentina ocupa el puesto número 49 con 2000 toneladas en ese año (FAOSTAT, 2014). La región productiva de nuestro país con destino comercial se localiza en las provincias de Misiones, Corrientes, Formosa, Jujuy y Salta, donde las condiciones agroecológicas para el cultivo de mamón son adecuadas.

2.1.5.1 Situación de la provincia de Misiones

La provincia de Misiones es la principal productora de mamón de nuestro país, con 360 hectáreas dedicadas al cultivo que tienen la capacidad de producir unas 6800 toneladas anuales aproximadamente. A nivel provincial la fruta se industrializa en un

48,5%, a través de la Cooperativa Alto Uruguay Limitada (CAUL) y el resto se envía a las empresas Orieta (Santa Fe), Arcor (Córdoba) e Inca (Mendoza) (Molina y col., 2014). El 68% de la producción total de la provincia se destina a la elaboración de fruta escurrida (proceso previo a “fruta abrillantada”). El resto se destina a la elaboración de mamón en almíbar y mermeladas en industrias locales y nacionales (Parra, 2012).

En general la cosecha de la fruta se realiza cuando la fruta crece completamente y previo al desarrollo de la maduración (grados de madurez 0 y 1). Una de las razones de la cosecha temprana es que la fase de maduración exige que el ciclo se extienda más allá del mes de abril y se corre el riesgo de que la temperatura descienda hasta alcanzar heladas que afectan la calidad de la fruta. Otra razón está vinculada con las propiedades mecánicas de la fruta madura, más propensa a sufrir daños durante el transporte y almacenamiento y de difícil manejo durante el procesamiento industrial. Debido a ello tradicionalmente en la provincia de Misiones se ha usado la fruta verde (Figura 2.8) para la elaboración del mamón en almíbar y mermeladas, sin aprovechar las propiedades nutricionales y sensoriales del fruto maduro.



Figura 2.8: Frutos de mamón antes de ingresar a una planta de elaboración de fruta abrillantada y en almíbar.

2.1.6 Productos derivados

Existen numerosos productos derivados de la papaya (Figura 2.9). En Argentina la fruta se utiliza principalmente en la elaboración de fruta escurrida o abrillantada, fruta en almíbar y mermeladas. Como se mencionó previamente, estos productos se elaboran, en general, partiendo del fruto inmaduro.

El proceso de elaboración industrial del mamón en almíbar se compone de las siguientes etapas: inmersión de la fruta sin cáscara en soluciones de hidróxido de calcio, cocción en agua, deshidratación osmótica a temperatura ambiente, cocción en almíbar, una segunda etapa de deshidratación osmótica, envasado y pasteurización.

Para la elaboración de la fruta escurrida o abrillantada, la fruta inmadura, sin cáscara, se corta en cubos, se sumerge en soluciones de calcio, se somete a cocción en agua, luego se realizan el confitado (sucesivas inmersiones en almíbar de sacarosa de concentración ascendente, 30 a 75% p/p), seguidamente se enjuaga, se escurre, se seca y envasa.

La mermelada de mamón se elabora por medio de la cocción de la fruta verde en soluciones de sacarosa, agregado de aditivos, envasado y pasteurización.

Si bien no existen antecedentes de otro tipo de industrialización en nuestro país, en otras regiones este fruto se utiliza también en la elaboración de jugos, pulpas, mermeladas, fruta deshidratada, fruta congelada y como ingrediente en la formulación de otros productos como helado, yogur, bebidas lácteas, mezcla de jugos de frutas, entre otros. En general estos productos parten de fruta madura.



Figura 2.9: Productos alimenticios elaborados a partir de mamón.

La papaya deshidratada se prepara a partir de fruta madura fresca que ha sido pelada y cortada en tamaño uniforme, y luego deshidratada con aire caliente, con una previa impregnación con cloruro de calcio para lograr una mejor textura.

Lo que se conoce como fruta congelada comercial se elabora partiendo de pulpa de fruta y sacarosa y se congela. Así resulta un producto listo para preparar jugos, yogur, batidos con leche y helados.

El chutney de papaya es un condimento picante originario de la India que se elabora a partir de la fruta madura rallada mezclada con cal y jengibre cocinado según una receta tradicional.

Del fruto del mamón se extrae, además, la enzima papaína que tiene propiedades proteolíticas y posee diversas aplicaciones en la industria alimenticia, específicamente como ablandador de carnes, clarificación de cervezas y otras bebidas, etc.

2.3 Impregnación con calcio

La incorporación de calcio, otros minerales u otras sustancias fisiológicamente activas en los tejidos vegetales puede realizarse mediante procesos de impregnación a presión atmosférica (IA), impregnación a vacío (IV) o mediante una combinación de impregnación a vacío seguido por períodos de impregnación a presión atmosférica. Específicamente, la impregnación con calcio es un proceso que consiste en sumergir el alimento en soluciones de sales de calcio. Su finalidad es incorporar el mineral calcio en la matriz vegetal para preservar las características de sus propiedades mecánicas frente al almacenamiento o procesos posteriores y/o lograr alimentos funcionales. La impregnación a presión atmosférica se realiza durante tiempos cortos del orden de minutos cuando el objetivo es la preservación de la firmeza de los tejidos, generalmente en frutas cortadas listas para consumir (Luna-Guzmán y Barret, 2000; Oms-Oliu y col., 2007; Silveira y col., 2011; Aguayo y col., 2010 y 2015; Albertini y col., 2016). Mientras que, cuando se busca obtener un tejido resistente a procesos posteriores o alimentos enriquecidos, el proceso se realiza por tiempos más prolongados o por medio de impregnación al vacío (Anino y col., 2006; Cortés Rodríguez y col., 2007; Rastogi y col., 2008; Barrera y col., 2009).

Asimismo existen antecedentes de incorporación de calcio en frutas mediante el agregado de sales de calcio en las soluciones hipertónicas durante la deshidratación osmótica (DO) o la deshidratación osmótica por pulsos de vacío (PVOD), (Rodrigues y col. 2003; Torres y col., 2006; Moraga y col., 2009; Silva y col., 2014a, 2014b; Udomkun y col., 2015; Mauro y col., 2016). Una metodología alternativa para la incorporación de calcio en manzanas fue propuesta por Jin y col. (2016), los investigadores fortificaron las frutas recién cortadas bajo la acción combinada de un campo magnético giratorio y una solución de electrolito (lactato de calcio) que fluía a través de la fruta.

Durante los procesos de impregnación a presión atmosférica se produce una transferencia del mineral desde la solución hacia la fruta debido al gradiente de potencial químico entre el medio y el tejido celular vegetal. La impregnación se produce por lo tanto por un mecanismo de difusión en donde la estructura celular de la planta actúa como una membrana semipermeable. En cambio, en los procesos de impregnación al vacío, el aire es extraído de los poros (espacios intercelulares) y la solución de impregnación penetra en los poros de la matriz vegetal por capilaridad cuando la presión atmosférica es restablecida. Este fenómeno se denomina mecanismo hidrodinámico y en algunos casos permite una mayor velocidad de transferencia de masa, aunque la efectividad de la impregnación a vacío para la incorporación de un soluto específico dentro del tejido está limitada por su solubilidad y/o la porosidad de la matriz vegetal. (Alzamora y col., 2005).

La concentración, la temperatura y el tiempo de impregnación también son variables que deben tenerse en cuenta durante el proceso de impregnación con sales de calcio. La influencia de estas variables sobre la incorporación de calcio depende de cada sistema en particular (características de la matriz vegetal, sal de calcio empleada). En general se ha encontrado que el empleo de temperaturas moderadas (40-60 °C) durante la impregnación de frutas incrementa el contenido de calcio y la firmeza del tejido. En este sentido, Verdini y col. (2008) estudiaron la incorporación de calcio en frutillas durante la inmersión en soluciones de CaCl_2 encontrando que el contenido de calcio aumentó de manera significativa cuando la concentración de la solución de inmersión se incrementó de 1% a 10% (v/v) y la temperatura fue de 38 °C, pero no hubo diferencias entre 1 y 24 °C. La mayor parte del calcio incorporado por las frutillas se retuvo en los sólidos insolubles en alcohol, lo que podría estar relacionado con el calcio unido a la pared celular. El contenido de calcio aumentó significativamente con el tiempo en la zona externa de las frutillas y no en las zonas interna y central.

2.3.1 Relación con la estructura celular y las propiedades mecánicas

Durante el almacenamiento de los frutos uno de los cambios más notables que se producen es el ablandamiento o pérdida de firmeza de los tejidos. Estos cambios están relacionados con alteraciones bioquímicas a nivel de la pared, la lamela media y las membranas celulares. Las enzimas pécticas (poligaracturonasa y metilesterasa) juegan un papel importante en este proceso. Un tratamiento común para mejorar la

firmeza de la pulpa de fruta es la impregnación de piezas de fruta en soluciones de calcio. Es bien conocido que el calcio se relaciona con la firmeza del tejido vegetal debido a su capacidad de interactuar con las pectinas (los iones calcio forman puentes con los carboxilos libres de las cadenas de pectinas), por lo cual la adición de calcio a la matriz vegetal resulta en un aumento de la firmeza del tejido (Grant y col., 1973). Asimismo se sabe que los tratamientos térmicos moderados activan las enzimas pécticas presentes en la fruta, que hidrolizan las pectinas (formando grupos carboxilo libres), permitiendo que se unan con los átomos de calcio, proporcionando una estructura más rígida en la lamela media de la pared celular (Bartolome y Hoff, 1972). En tratamientos térmicos a bajas temperaturas, también se produce la pérdida de permeabilidad selectiva de la membrana, dando lugar a la difusión de los iones calcio, en la pared celular. Con esto es factible que el tratamiento de impregnación en soluciones de calcio combinado con un tratamiento térmico a temperaturas moderadas (40-60 °C) constituyan una sinergia del efecto reafirmante del tejido de la fruta. Este efecto puede ser aprovechado para mantener la textura del alimento frente a procesos tecnológicos posteriores.

La textura es una propiedad sensorial que constituye uno de los principales factores de calidad de un alimento. La misma se encuentra estrechamente relacionada con la estructura y las propiedades mecánicas del alimento. Las propiedades mecánicas caracterizan el comportamiento de un material biológico bajo distintas fuerzas aplicadas. La estructura define el arreglo espacial de los elementos que constituyen el alimento y su interacción, por lo que la observación visual es importante en el análisis de la estructura formada. La comprensión de las relaciones existentes entre las propiedades mecánicas y la estructura permitirían predecir los cambios en las propiedades de los alimentos cuando se produce algún cambio en su estructura (Betoret y col., 2015). Los instrumentos más comunes empleados para medir las propiedades mecánicas en alimentos son los que miden fuerza, en general son equipos de gran multiplicidad que permiten gran variedad de ensayos (punción, compresión-extrusión, corte, compresión, tracción, torsión, flexión y deformación). Estos instrumentos utilizan una velocidad constante de desplazamiento de la sonda y dibujan automáticamente una curva de fuerza-tiempo, son instrumentos de medida universal tales como el Instron y el analizador de textura universal TA.XT2 (Bourne, 2002). La elección del test y de las condiciones más adecuadas del mismo depende del sistema alimenticio particular que se estudia. En frutas se han empleado ampliamente ensayos de punción y compresión.

Es bien sabido que la estructura de los tejidos vegetales influye en la percepción de la textura de los mismos. Las principales técnicas aplicadas en la actualidad para el análisis visual de la microestructura de frutas son la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de transmisión.

Numerosos investigadores han aplicado técnicas instrumentales de medición de textura y micrografías en frutas y vegetales de modo de evaluar la relación existente entre los aspectos reológicos y los cambios inducidos por diferentes procesamientos. En este sentido, De Escalada Pla y col. (2006) caracterizaron reológicamente tejido de zapallo, sometido a deformaciones grandes y pequeñas después de ajustar su presión de turgor por medio de soluciones de polietilenglicol 400, y estudiaron su microestructura mediante microscopía de luz y de transmisión de electrones para explicar el comportamiento mecánico. Encontraron que, en general, la firmeza, la fuerza residual de relajación y el módulo dinámico aumentaron con la presión de turgencia celular. Asimismo asociaron la presencia de un pico de ruptura en los ensayos de compresión con la integridad de la pared celular.

Mayor y col. (2007) hallaron que las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad, tensión de ruptura, deformación) del zapallo fresco y deshidratado osmóticamente se encuentran estrechamente relacionadas con la turgencia celular y el nivel de compactación de las fibras. Moreno y col. (2012) encontraron que durante los tratamientos de deshidratación osmótica de frutillas (65 °Brix y 30, 40 y 50 °C) combinado con impregnación al vacío o con calentamiento óhmico (IV+DO; OH+DO) produjeron cambios en la forma y el espesor de la lamela media de la membrana celular y registraron un incremento de células rotas en las muestras con tratamiento electrotérmico. En cuanto a la firmeza de las muestras solamente disminuyó significativamente en el caso del tratamiento más severo (OH+DO a 50 °C).

Gonzales y col. (2010) estudiaron la integridad de las células de cebolla y su impacto en la textura del tejido post-procesamiento térmico (40, 50, 60, 70, o 90 °C por 30 min) y alta presión (50, 100, 200, 300, o 600 MPa durante 5 min). Encontraron que la pérdida de integridad de la membrana celular (evaluada por microscopía óptica) comenzó a 200 MPa y a 300 MPa se produjo la pérdida total. En los tratamientos térmicos la integridad de la membrana se perdió entre 50 y 60 °C. Los perfiles de textura (obtenidos mediante texturómetro) de las cebollas fueron influenciados por la integridad de las membranas y se modificaron abruptamente cuando perdieron integridad. El endurecimiento del tejido registrado luego de la pérdida de integridad de las membranas celulares se correspondió con un aumento en el contenido de metanol,

lo que indica la activación de la pectinmetilesterasa (PME) y cambios a nivel de la pectina de la pared celular.

Zhang y col. (2015) estudiaron el comportamiento morfológico y microestructural de las células de lechuga china sometidas a tratamiento de alta presión (100-500 MPa durante 5 min), empleando microscopía óptica y de transmisión de electrones. Los investigadores encontraron que los tratamientos moderados (100 MPa – 300 MPa) causaron una pérdida de textura del tejido de lechuga probablemente debido a la pérdida de presión de turgor o a la pérdida de la estructura rígida de la pared celular. Por otro lado el tratamiento a 500 MPa, causó una menor pérdida de textura que los autores atribuyeron a una distribución sin cambios de pectina, que puede mantener la pared celular flexible y rígida.

2.3.2 Aspecto nutricional

El calcio es un mineral esencial para el desarrollo normal de los procesos biológicos del cuerpo humano (Chekri y col., 2012). Este mineral es necesario para el normal crecimiento y desarrollo del esqueleto, los dientes, nervios, músculos e interviene en las funciones enzimáticas. La capacidad del cuerpo para absorber calcio disminuye con la edad, por eso resulta importante contar con la cantidad necesaria del mineral en la edad adulta. El consumo diario de calcio recomendado es de 1000 mg/día para adultos (25-65 años) y de 1500 mg/día para ancianos (mayores de 65 años) o mujeres en periodo de lactancia. Gran parte de la población de los países occidentales no alcanza los niveles recomendados de calcio como consecuencia de los hábitos dietarios actuales. Una de las maneras de aumentar la ingesta diaria de calcio es incluyendo en la dieta productos enriquecidos o fortificados con el mineral.

Actualmente, existe una tendencia creciente que impulsa la producción industrial de alimentos funcionales. Un alimento funcional es aquel que contiene un ingrediente que proporciona un beneficio para la salud adicional a los nutrientes naturales. Los alimentos fortificados con compuestos fisiológicamente activos, que ofrecen beneficios potenciales en términos de la prevención de enfermedades, están incluidos en este concepto (Gras y col., 2003). En este sentido, se conocen distintos estudios que analizan la viabilidad de obtener alimentos funcionales a través del enriquecimiento de frutas con iones calcio, por medio de tratamientos de impregnación (Gras y col., 2003; Alzamora y col., 2005). Se han logrado distintos grados de enriquecimiento mineral dependiendo del alimento y de las condiciones del tratamiento de impregnación que se detallan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6: Impregnación de vegetales con sales de calcio y grado de enriquecimiento mineral.

Producto	Condiciones de Impregnación	Contenido de Calcio (ppm)	%IDR (porción de 200 g)	Referencia
Manzana	Solución isotónica de lactato-gluconato de Ca, a presión atmosférica (AI) y al vacío (VI)	Fresca: 11 IV (10 min de vacío): 1600 IA (10 h): 1600	0,2 32 32	Anino y col., 2006
Manzana	Solución hipertónica, (4% lactato de calcio + 40°Brix sacarosa DO1; 4% lactato de calcio + 40°Brix sacarosa + ácido ascórbico, DO2).	Fresca: 27 DO1 (4 h): 1635 DO2 (4 h): 1952	0,54 33 39	Mauro y col., 2016
Mango	Solución isotónica de cloruro de Ca, al vacío (VI)	Fresco: 74,5 IV (10 min de vacío 82 mbar): 1756	2 35	Cortés Rodríguez y col., 2007
Zanahoria	Solución de CaCl ₂ , 1% p/v, a 25°C, 1 h. combinada con pretratamiento térmico a 60°C (HT)	Tratada con calcio: 400 Tratada con calcio + HT: 1100	8 22	Rastogi y col., 2008
Pomelo	Solución isotónica 2% (p/p) de lactato de Ca, al vacío (VI), Solución hipertónica (2% lactato de calcio, 55°Brix sacarosa, PVOD).	Fresco: 170 IV (10 min de vacío a 50 mbar, 10 min de IA): 523 PVOD (10 min de vacío a 50 mbar, 10 min de IA): 744	3 10 15	Moraga y col., 2009

IDR: Ingesta diaria recomendada

2.3.3 Sales de calcio de uso alimenticio

La selección de la sal de calcio (Tabla 2.7) apropiada para su aplicación en las formulaciones alimenticias, se basa en la consideración de sus propiedades asociadas al producto a elaborar, como solubilidad, contenido de calcio, sabor y biodisponibilidad, como así también su costo.

Por ejemplo cuando se busca fortificar una bebida, la solubilidad y el contenido de calcio de la sal seleccionada son factores importantes. El gluconato, el lactato y el lactato-gluconato de calcio son empleadas en bebidas debido a que poseen buena solubilidad, pero presentan la desventaja de poseer un bajo contenido del mineral. El citrato tricálcico ofrece una buena combinación entre solubilidad y contenido de calcio y por ello es ampliamente utilizada en formulación de bebidas. El carbonato y el fosfato de calcio se aplican generalmente en formulaciones de alimentos sólidos y no en bebidas debido a su insolubilidad a temperatura ambiente.

El carbonato y el citrato de calcio son las principales sales de calcio añadidas a los alimentos, con el fin de mejorar su valor nutricional. Otras sales de calcio que se utilizan en la industria alimentaria son el lactato, cloruro, fosfato, ascorbato, propionato, y gluconato, cuando el objetivo es la preservación y/o mejorar la firmeza del producto (Alzamora y col., 2005; Aguayo y col., 2008).

Lawless y col. (2003) examinaron las propiedades y diferencias de sabor de sales de calcio con diferentes aniones (cloruro, lactato, gluconato y glicerofosfato) utilizadas en productos alimenticios mediante paneles sensoriales integrados por jueces entrenados. Los autores encontraron que el cloruro de calcio se caracteriza principalmente por los sabores amargo y salado y en menor medida por otros sabores básicos y sensaciones metálicas, astringentes e irritativas. Los gustos asociados con el cloruro se suprimen en gran medida cuando el calcio se combina con iones orgánicos tales como lactato, gluconato o glicerofosfato.

Tabla 2.7: Sales de calcio utilizadas en la industria alimenticia.

Sal de calcio	Fórmula	Contenido de Calcio (%)	Sabor	Solubilidad a 25°C (g/l)
Carbonato	CaCO_3	40	Untuoso, alimonado	Insoluble
Fosfato	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	17 – 38	Arenoso, suavemente dulce	Insoluble
Citrato	$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21	Neutral	0,2
Lactato	$\text{CaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13	Suavemente dulce	9,3
Gluconato	$\text{CaC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9	Suave, neutral	3,5
Lactato-Gluconato	-	10-13	Neutral	45-50

Fuente: Gestner G. (2002).

2.3.4 Antecedentes en otros frutos

Numerosos autores han investigado acerca de la influencia de la impregnación de frutas con sales de calcio en distintos sistemas. Alandes y col. (2009) estudiaron el efecto de la impregnación en soluciones que contenían lactato de calcio y agentes microbianos (1 min a 10 °C) sobre la estructura, la textura, la actividad de la pectinmetilesterasa y de la poligalacturonasa en peras cortadas y almacenadas durante 3 semanas a 4 °C, encontrando que este pretratamiento reforzó la estructura de las paredes celulares y los contactos célula a célula, que en un nivel macroscópico se traduce en una mejora de la textura de las peras. Aguayo y col. (2008) encontraron que la impregnación con lactato de calcio (1 min a 60 °C) mantiene la firmeza de melones almacenados refrigerados durante 8 días, en mayor medida que el carbonato de calcio. Asimismo, hallaron que el aumento en el contenido de calcio en el tejido de la fruta, luego de la inmersión, fue significativamente mayor en las muestras impregnadas con lactato de calcio comparadas con las muestras impregnadas con carbonato de calcio. Cybulska y col. (2011) encontraron que la inmersión durante 6 h en cloruro de calcio de manzanas mejoró su textura por el aumento de la firmeza.

La influencia de la presencia de sales de calcio en las soluciones de deshidratación osmótica ha sido estudiada en varios productos. La deshidratación osmótica de papaya, en soluciones que contenían cloruro de calcio, fue estudiado por Rodrigues y col. (2003), encontrando que la presencia de calcio aumentó el esfuerzo de corte de la fruta. Torres y col. (2006) realizaron un estudio similar en mango,

hallando también aumento de la firmeza de la fruta y del contenido de calcio. Castelló y col. (2009) lograron mejoras de las propiedades mecánicas y enriquecimiento del mineral en rodajas de manzana deshidratadas osmóticamente a presión atmosférica y aplicando pulsos de vacío, con el agregado de lactato de calcio en la solución osmótica. Silva y col. (2014b) analizaron la aplicación de lactato de calcio en la deshidratación osmótica de ananá encontrando aumento del contenido de calcio y manutención de las propiedades mecánicas. Estos resultados indicarían que la técnica de combinar tratamientos previos podría ser una herramienta muy útil en la conservación de la textura de frutas y vegetales durante su posterior procesamiento.

2.3.5 Modelado matemático

Los modelos matemáticos constituyen una herramienta para conocer el comportamiento del proceso de impregnación con calcio. Estos pueden explicar los datos experimentales y predecir los resultados en condiciones diferentes (Gómez-Salazar y col., 2015). Numerosos investigadores han planteado modelos teóricos basados en la segunda ley de Fick para describir los fenómenos de transferencia de masa que ocurren durante la impregnación, tanto al vacío como a presión atmosférica, y durante la deshidratación osmótica y el secado con aire caliente de alimentos. En general emplean geometrías (placa plana, cilindro infinito) y sistemas simplificados para aplicar las soluciones analíticas unidimensionales desarrolladas por Crank (1975) para condiciones de concentración constante en el borde y discuten las bondades del ajuste de las mismas con datos experimentales. En lo que se refiere a la transferencia de sales en matrices de alimentos, Silva y col. (2014a) estudiaron la transferencia de masa durante la deshidratación osmótica de láminas de ananá en solución de sacarosa y lactato de calcio empleando distintas concentraciones. Los autores estimaron coeficientes de difusión efectivos de lactato de calcio ($0,49 \cdot 10^{-10}$ – $1,63 \cdot 10^{-10}$ m²/s) mediante la solución analítica de la segunda ley de Fick para una placa plana. Abbasi Souraki y col. (2012) estudiaron el fenómeno durante la deshidratación osmótica de cilindros de chaucha en solución de cloruro de sodio con distintas condiciones de concentración y temperatura (10-26,5% y 30-50 °C). Mediante la solución analítica de la segunda ley de Fick en coordenadas cilíndricas y condiciones de concentración constante en la superficie estimaron el coeficiente de difusión efectivo ($1,13 \cdot 10^{-10}$ – $1,67 \cdot 10^{-10}$ m²/s) y mediante un modelo matemático empírico de dos parámetros desarrollado por Azuara y col. (1992) determinaron las concentraciones de equilibrio. Graiver y col. (2006) utilizaron los mismos fundamentos para el salado de cilindros de carne de cerdo, el coeficiente de difusión efectivo del

cloruro de sodio durante el salado varió entre $0,60 \cdot 10^{-10}$ – $5,00 \cdot 10^{-10}$ m²/s en función de la concentración de cloruro de sodio en la solución (30-200 g/l).

El papel de la estructura de los alimentos y su interacción con los fenómenos de transferencia de masa deben tenerse en cuenta durante el modelado. En la búsqueda de una mejor descripción de los fenómenos que ocurren durante la transferencia de sales en el procesamiento de los alimentos algunos autores proponen modelos más complejos con coeficientes de difusión que dependen del tiempo o del espacio mediante soluciones numéricas y condiciones de flujo convectivo en el borde. Barat y col. (2011) propusieron condiciones de flujo convectivo en el borde para describir la incorporación de cloruro de sodio y cloruro de potasio durante el salado de carne de cerdo, encontrando que los modelos que consideraban coeficientes de difusión que variaban con el tiempo o con el espacio ajustaron mejor los datos experimentales. El ajuste de los coeficientes de difusión y de transferencia de materia en la interfase para el cloruro de sodio, considerando coeficiente de difusión constante, arrojó valores de $6,22 \cdot 10^{-10}$ m²/s y $1,04 \cdot 10^{-5}$ m/s respectivamente, mientras que cuando se consideró un coeficiente de difusión variable con el tiempo tomó valores entre $3,42 \cdot 10^{-9}$ – $3,60 \cdot 10^{-10}$ m²/s para el mismo coeficiente de transferencia de masa. Graiver y col. (2009) resolvieron numéricamente las ecuaciones diferenciales parciales de transferencia de masa en estado no estacionario, condiciones de flujo convectivo en el borde, considerando tanto la difusión como la contribución convectiva y que el coeficiente de difusión dependía de la concentración, durante el salado de cilindros de carne de cerdo en cloruro de sodio, nitrito de potasio y nitrato de sodio. Los resultados obtenidos les permitieron predecir el tiempo necesario de tratamiento para no exceder el máximo de concentración de cloruro de sodio permitido.

Debido a la gran cantidad de componentes y a la estructura compleja de los alimentos, es muy probable que la impregnación de calcio no ocurra solamente por difusión molecular (que es lo que propone la ley de Fick), sino que se encuentren involucrados otros mecanismos. En la búsqueda de explicar los fenómenos de transferencia de sales en el procesamiento de alimentos se han empleado además modelos empíricos como el modelo de Peleg (1988), de Azuara y col. (1992) y de Zugarramurdi y Lupín (1980). La ventaja de estos modelos es que no tienen en cuenta el tamaño, la forma o la estructura del alimento y permiten alcanzar una solución cuando no se conocen en profundidad los mecanismos de transferencia. No obstante, al ser modelos derivados de resultados experimentales, no pueden utilizarse con confianza por fuera del rango de condiciones operativas estudiado.

2.4 Cocción en almíbar

2.4.1 Elaboración de mamón en almíbar

Uno de los métodos de conservación de los alimentos más antiguos consiste en el agregado de azúcares o sales para disminuir su actividad de agua evitando así el crecimiento microbiano y las reacciones químicas que producen el deterioro. En esta categoría, se encuentran los frutos en almíbar. El mamón en almíbar es un postre tradicional que se consume principalmente en el nordeste argentino y se elabora domésticamente sumergiendo la fruta verde, trozada, sin cáscara, en soluciones diluidas de hidróxido de calcio o de cenizas durante 24 h, luego se cocina la fruta en solución de sacarosa concentrada y se almacena con el almíbar de cocción. La elaboración industrial depende de cada establecimiento en particular. En la Cooperativa Alto Uruguay Ltda. de la provincia de Misiones, por ejemplo, la fruta verde sin cáscara, se impregna en una solución de hidróxido de calcio (cal hidratada) durante 3 h, luego se cocina en agua durante aproximadamente 1 h (para ablandar la fruta), el agua se elimina y se agrega sacarosa (la mitad de la formulación) y se deja en reposo durante 24 h (etapa de deshidratación osmótica e impregnación con sacarosa). Seguidamente se agrega la otra mitad de sacarosa, se realiza una segunda cocción de 1 h y se deja nuevamente en reposo durante 24 h. En esta etapa se logra alcanzar el equilibrio entre el contenido de azúcar de la fruta y el almíbar (líquido de cobertura), lo que hará estable al producto final durante el almacenamiento. Finalmente el producto es envasado en frascos de vidrio y pasteurizado a 80 °C durante 30 min. En resumen, el proceso consiste en un pretratamiento con calcio, una cocción en agua, una deshidratación osmótica lenta a temperatura ambiente, una cocción en almíbar, una nueva etapa de deshidratación osmótica, envasado y pasteurización.

Durante la deshidratación osmótica (período de 24 h) la sacarosa migra hasta el interior de la fruta y simultáneamente la misma se deshidrata (pierde agua). Durante la cocción en almíbar se siguen produciendo los fenómenos mencionados con el adicional de que la alta temperatura modifica la estructura y permeabilidad de las paredes celulares (el proceso es más intenso).

La deshidratación osmótica es un proceso que se aplica para conservar la calidad y estabilidad de productos alimenticios de manera única o como una operación previa en el secado, la congelación y la liofilización, para reducir los costos energéticos. Es una técnica de deshidratación, especialmente de frutas y hortalizas,

que consiste en la inmersión de los mismos en soluciones acuosas de azúcares o sales de alta presión osmótica. Incluye dos tipos de transferencia de masa: la difusión del agua del alimento a la solución y la difusión de solutos de la solución al alimento. En el primer tipo, la fuerza impulsora de la transferencia de masa es la diferencia de presión osmótica, mientras en la segunda es la diferencia de concentraciones.

Los artículos 807 y 809 del Código Alimentario Argentino (ANMAT, 2015) definen los productos obtenidos a partir de frutas u hortalizas cocidos en soluciones de azúcares y las frutas y hortalizas en almíbar (Anexo I). El mamón en almíbar es un producto de alto contenido de sacarosa y humedad intermedia. A nivel industrial, generalmente, se le agregan conservantes y colorantes y no se cuantifica el calcio incorporado durante la etapa de impregnación del proceso productivo (no figura como ingrediente en la etiqueta del alimento). El producto se consume como postre, habitualmente acompañado de queso semiduro (cáscara colorada, gouda o similar).

2.4.2 Antecedentes en otros frutos

Existen pocos estudios científicos rigurosos sobre la cocción de frutas en soluciones de sacarosa y menos aún que involucren el empleo de sales de calcio como tratamiento previo o combinado. Sato y col. (2006) estudiaron el efecto la temperatura y de la concentración de lactato de calcio en el almíbar de cocción de guayabas, las mismas fueron cocidas durante 30 min a diferentes temperaturas (entre 50 y 90 °C) y concentraciones de calcio (0 a 0,1 mol/l). Emplearon un diseño central rotacional compuesto para optimizar los índices de calidad final de la fruta (textura y color) y hallaron que el aumento de la temperatura produce guayabas más oscuras, mientras que la adición de calcio produce muestras más luminosas, con parámetros de color cercanos a la fruta fresca. En general la adición de calcio promovió la mejora de la textura y minimizó el efecto negativo de la temperatura sobre los parámetros mecánicos de la fruta. Las muestras procesadas incrementaron su dureza y elasticidad respecto de la fruta fresca.

2.5 Congelación

2.5.1 Fundamentos de congelación

La congelación es considerada uno de los mejores métodos de conservación de alimentos ya que permite el almacenamiento por tiempos prolongados. Las frutas frescas contienen, en promedio, un 85-90 % de agua, y desde el punto de vista físico, el tejido vegetal puede ser considerado como una matriz sólida y una solución acuosa. La cristalización del agua durante la congelación reduce la actividad del agua en estos tejidos, se remueve el agua líquida del sistema alimenticio. Tanto la conversión de agua líquida en hielo como la reducción de la temperatura provocan una disminución de las reacciones químicas y bioquímicas y del crecimiento microbiano responsables del deterioro.

2.5.2 Aspectos físicos de la congelación

2.5.2.1 Formación de hielo

En alimentos que son enfriados a temperaturas menores a 0 °C se produce la congelación del agua presente. El comienzo de la congelación se verifica a una temperatura menor a la de congelación del agua pura (0 °C), el descenso crioscópico depende en gran medida del tipo y de la concentración de las sustancias disueltas y no solamente del contenido de agua del alimento. La congelación está caracterizada por la nucleación, etapa inicial de aparición de los primeros cristales de hielo, y el crecimiento cristalino, etapa posterior que es función de la velocidad de enfriamiento. Altas velocidades de congelación se correlacionan con gran cantidad de cristales pequeños intra y extra-celulares; por el contrario baja velocidad de enfriamiento se traduce en cristales extracelulares de mayor tamaño, que crecen a expensas del agua del interior de la célula, que migra por ósmosis hacia el exterior. En frutas no siempre es favorable la congelación debido al daño que producen los cristales de hielo en la estructura celular.

2.5.2.2 Cambios de volumen y daños mecánicos

Durante la congelación el volumen de las células cambia, la congelación del agua del alimento es acompañada por aumento de volumen, de un 6% a un 10% aproximadamente en alimentos vegetales. Sin embargo, el cambio de volumen no es

uniforme en todo el sistema, las zonas que contienen cristales de hielo se expanden mientras que otras se contraen debido a un daño mecánico de las células.

Los tejidos vegetales están constituidos por células muy unidas entre sí, con pequeños espacios intercelulares. Durante la congelación del agua extracelular, la deshidratación y la contracción de las células puede causar la ruptura o el plegamiento de la membrana celular. La congelación destruye la integridad celular y durante la descongelación las membranas de las células se vuelven muy permeables.

2.5.2.3 Exudado

La congelación puede ser considerada como un proceso de deshidratación en el cual el agua es removida de su locación original en el producto en forma de cristales de hielo. Durante la descongelación una fracción del agua inicial no puede ser reabsorbida, lo que lleva a la liberación del agua por goteo o exudado. Los factores que afectan las pérdidas de agua por exudado son el tamaño y locación de los cristales, la velocidad de congelación, el estado del tejido antes de la congelación y la capacidad de retención del agua.

2.5.2.4 Agrietamiento (cracking)

En general la congelación a altas velocidades, produce un menor daño en el tejido y las pérdidas por exudado se minimizan. Sin embargo, existen algunos productos que pueden sufrir agrietamiento durante la congelación a altas velocidades y temperaturas muy bajas (fluidos criogénicos). Este fenómeno puede deberse a la corteza en la superficie del producto que se forma durante la congelación y actúa como un caparazón que impide una expansión adicional del volumen cuando la porción interna de material sin congelar es sometido al cambio de fase. Si la tensión interna es más alta que la resistencia del material congelado, el producto puede agrietarse durante la congelación. Este efecto puede prevenirse por medio de preenfriamiento para disminuir la diferencia de temperatura entre el producto y el medio refrigerante. Chassagne-Berces y col. (2009) registraron agrietamiento (cracking) en muestras de manzana congeladas por inmersión en nitrógeno líquido, lo atribuyeron a una rápida formación de una capa externa de hielo y lo explicaron mediante la cinética de transferencia de calor.

2.5.2.5 Propiedades termofísicas

El cambio de fase del agua durante el proceso de congelación conlleva una variación importante de las propiedades termofísicas involucradas tales como la densidad, el calor específico y la conductividad térmica. En términos generales, las propiedades termofísicas dependen de la composición y la temperatura; durante la congelación es válido asumir que, a excepción del agua líquida que se convierte en hielo, no se registra ningún cambio en la composición del alimento. En consecuencia resultan útiles las expresiones de las propiedades físicas dependientes de la fracción de agua líquida, de hielo y de la temperatura.

La conductividad térmica, por ejemplo, es cuatro veces mayor en el hielo que en el agua líquida, y dado que el agua es el componente mayoritario de los alimentos, esta propiedad termofísica juega un rol importante en la velocidad de congelación, y por ende en el modelado y cálculo del tiempo de congelación. En cuanto al calor específico, es habitual utilizar un calor específico aparente, que tiene en cuenta tanto el calor sensible como el calor latente asociado al cambio de fase del agua.

2.5.2.6 Tiempo de congelación

El tiempo de congelación es una característica relevante del proceso de congelación, y depende de diferentes factores relacionados tanto al producto (temperaturas inicial y final, composición, propiedades físicas, geometría, tamaño, envase) como al equipo de congelación utilizado (temperatura del medio refrigerante, coeficiente de transferencia de calor producto-refrigerante). De acuerdo a su definición (IIR, 1972), el tiempo de congelación efectivo es el tiempo requerido para bajar la temperatura de un producto desde su valor inicial hasta una temperatura prefijada medida en el centro térmico, generalmente -10 ó -18 °C.

2.5.3 Aspectos bioquímicos de la congelación

2.5.3.1 Cambios en el color

Los cambios de color producidos durante la congelación y almacenamiento congelado de frutas y hortalizas pueden estar asociados a uno a varios de los siguientes mecanismos:

- ✓ Ruptura del cloroplasto celular
- ✓ Cambios en los pigmentos naturales (clorofilas, carotenos y antocianinas)

✓ Pardeamiento enzimático u oxidativo

Como ya se mencionó la formación de cristales de hielo puede causar daño mecánico en las células vegetales y desintegrar la membrana de cloroplastos y cromoplastos, liberando clorofila y carotenos y facilitando su oxidación o pardeamiento enzimático. Las enzimas atacan a los componentes coloreados como clorofila (clorofilasa) y pigmentos rojos y amarillos (polifenoloxidasas) y peroxidasa (en menor proporción) provocando cambios de color (amarronado de los verdes y pardeado de amarillos y rojos). La congelación no inactiva las enzimas por lo que puede ser necesaria la aplicación de un tratamiento térmico previo (escaldado) para evitar cambios de color.

2.5.3.2 Modificación del aroma (flavour)

El proceso de congelación no altera marcadamente el aroma de las frutas, salvo si la operación dura un tiempo muy prolongado. En un almacenamiento muy prolongado la primera modificación es la pérdida de aroma característico de la fruta fresca, también pueden desarrollarse aromas desagradables.

En el caso de las hortalizas, éstas deben ser escaldadas para inactivar las enzimas responsables de la formación de aromas desagradables y conservar así su aroma característico.

2.5.3.3 Modificación de la textura

En las frutas y hortalizas existen enzimas resistentes al frío que actúan durante el almacenamiento congelado hidrolizando las estructuras vegetales (enzimas pécticas y las celulasas), produciendo pérdida de textura. Generalmente se las inactiva previa a la congelación por medio de un escaldado. Existen frutas que están propensas a cambios en la textura en la descongelación, lo que se puede deber a las modificaciones de las paredes celulares, por causa de diversos procesos físicos y fisicoquímicos causados por la congelación.

2.5.4 Métodos de congelación

Existen diferentes métodos o tecnologías de congelación de alimentos. La selección de la tecnología de congelación apropiada depende del tipo de producto, de la calidad deseada para el producto final, el volumen de producción (diferenciando

aquí entre equipos continuos y de producción discontinua o batch) y del valor económico del producto a congelar.

Las tecnologías de congelación se pueden clasificar de acuerdo a los siguientes métodos:

Refrigeración mecánica

- ✓ Inmersión
- ✓ Contacto indirecto
- ✓ Corriente de aire

Refrigeración criogénica

Métodos combinados

2.5.4.1 Congelación por inmersión

La congelación se produce por inmersión del producto en una solución a bajas temperaturas (puede usarse NaCl o azúcares, glicerol o soluciones de alcohol).

Esta solución de inmersión es un buen conductor del calor, hace contacto con todo el producto, provocando una transferencia de calor rápida y el producto es congelado totalmente en corto tiempo (se congela en unidades individuales). Con este método se obtienen coeficientes de transferencia de calor (h) del orden de 500 W/m²°C. La principal limitante de este método suele ser la temperatura de la solución de inmersión, que a lo sumo alcanza -21 °C, condicionando la temperatura final del producto congelado. También se marca como desventaja que la solución puede impartir sabor indeseable al producto congelado (por ejemplo sabor amargo cuando se utiliza CaCl₂) y la dificultad para la reutilización de la solución de inmersión. Galetto y col. (2010) estudiaron la congelación por inmersión en soluciones de CaCl₂ de frutillas, analizando la pérdida de peso, el contenido de pectinas y el grado de esterificación, como también los parámetros mecánicos. Comparando con la congelación lenta, los autores encontraron que la congelación por inmersión en soluciones de calcio produjo una disminución de las pérdidas de agua por exudado (en la fruta descongelada) aunque no se observaron diferencias significativas en cuanto a la firmeza.

2.5.4.2 Congelación por contacto indirecto

El producto a congelar se ubica entre placas metálicas a través de las cuales circula un refrigerante. La transferencia de calor es principalmente por conducción debido a lo cual la eficiencia del congelador depende de la cantidad de superficie de

contacto. Este método es muy útil en la congelación de productos de formas regulares y en pequeñas cantidades, los equipos operan de modo discontinuo. El congelador de contacto más común es el congelador de placas, la disposición de las placas puede ser horizontal o vertical y el número de placas variable. La transferencia de calor se produce principalmente por conducción, y tomando las precauciones necesarias (placa perfectamente plana, esmero en el llenado de producto) se obtienen altos valores de h (entre 150 y 600 W/m²°C) y bajos tiempos de congelación. Este tipo de equipos se utiliza fundamentalmente para congelar productos envasados en cajas o en films plástico (carnes, pescados), con espesores que no superen los 50 mm (Singh y Heldman, 1984; North y Lovatt, 2011).

2.5.4.3 Congelación por contacto directo con aire refrigerado

En los equipos industriales un conjunto de ventiladores (circulación de aire forzado) provoca la circulación del aire frío hacia el producto, retornándolo luego hacia los evaporadores. Para lograr una operación eficiente se debe asegurar buena circulación de aire en todas las zonas permitiendo que el aire frío entre en contacto con todo el producto a congelar. Existen distintos equipos dentro de esta categoría, en función de la disposición del producto y de la capacidad de los mismos, los congeladores industriales tipo túnel entran en esta categoría (túneles de contenedores, túneles de cajas, túneles de cintas, lechos fluidizados, congelador espiral o gyrofreeze). En los túneles de congelación la velocidad del aire promedia los 3 m/s, el rango del coeficiente h oscila entre 25 y 60 W/m²°C. Los congeladores impingement también utilizan el contacto directo con aire frío, pero en este caso el aire es impulsado a muy alta velocidad (cerca de 35 m/s) en forma de chorros o jets que impactan en la superficie del producto a congelar, logrando valores del coeficiente de transferencia de calor similares a los que se obtienen con fluidos criogénicos, mayores a 150 W/m²°C. Por el contrario, en los congeladores de tipo domiciliario convencionales, que también pertenecen a esta categoría, los valores del coeficiente h son muy bajos (menores a 10 W/m²°C) dada la ausencia de aire forzado.

2.5.4.4 Congelación criogénica

El alimento se congela por contacto directo con gases licuados, nitrógeno o dióxido de carbono. El nitrógeno, a presión atmosférica, hierve a -196°C, mientras que el dióxido de carbono hierve a -79°C. Estos equipos pueden ser continuos o discontinuos, en función del nivel de producción; en general son equipos compactos, simples de operar y con bajos costos de mantenimiento. Sin embargo el costo

operativo son mucho más elevados en estos sistemas que en los congeladores que emplean refrigeración mecánica (Estrada-Flores, 2012). En procesos a escalas muy pequeñas el alimento se congela por inmersión en el gas licuado.

2.5.5 Dehidrocongelación

La dehidrocongelación consiste en realizar una deshidratación del alimento previa a la congelación y proporciona una manera prometedora de preservar frutas y hortalizas. La deshidratación parcial puede considerarse como un proceso de concentración de solutos, se retira parte del agua libre presente en el tejido, cuidando que la estructura celular sufra el mínimo daño; consecuentemente, la actividad acuosa continúa siendo alta. Por lo tanto, el proceso de deshidratación parcial por sí solo no constituye un método de preservación que garantice una larga vida de almacenamiento y debe complementarse con algún otro proceso, como la congelación. La etapa de deshidratación puede llevarse a cabo mediante deshidratación osmótica o por aire caliente. La dehidrocongelación es un método comercialmente establecido que permite reducir costos de congelación, almacenamiento y transporte de alimentos vegetales (Ramallo y col., 2012). En este sentido, Ramallo y Mascheroni (2010) encontraron que la deshidratación osmótica y el secado convectivo, aplicado antes del proceso de congelación, tienen efecto beneficioso de reducir el tiempo necesario para de congelación de ananá.

En cuanto a la calidad del frutas congeladas varios estudios coinciden en que un proceso de deshidratación osmótica previo a la congelación disminuyó sustancialmente la cantidad exudado durante la descongelación de frutas como melones, kiwis, manzanas y peras (Maestrelli y col., 2001; Talens y col., 2002; Marani y col., 2007). Asimismo han encontrado que no afectó el color de rodajas de kiwi y se observó un menor pardeamiento en manzanas y peras (Talens y col., 2002; Marani y col., 2007) respecto de la fruta congelada sin previa deshidratación.

2.5.6 Antecedentes de congelación de frutos tratados con calcio

En cuanto a la relación del pretratamiento con calcio y de la congelación posterior, Garcia-Berbari y col. (1998) encontraron que la adición de calcio (CaCl_2) y pectina es útil como pretratamiento de frutillas congeladas para mantener la textura y disminuir el exudado en las frutas congeladas-descongeladas. Chauhan y col. (2009)

estudiaron el efecto de los pretratamientos de escaldado en soluciones de azúcar y de inmersión en soluciones de CaCl_2 y ácido ascórbico en muestras de ananá congelada, encontrando que el pretratamiento con calcio fue más efectivo para minimizar las pérdidas por exudado y en mantener la textura en láminas de fruta congeladas y descongeladas. Suutarinen y col. (2000) encontraron que el pretratamiento con CaCl_2 estabiliza la estructura de los tejidos en frutillas congeladas. Resende y col. (2002) estudiaron la impregnación al vacío con soluciones de hidrocoloides con y sin la adición de sacarosa y nitrato de calcio, como pretratamiento en la congelación de melón, atribuyendo el mantenimiento de la firmeza de la fruta a la presencia de iones calcio. Siramard y Charoenrein (2014) estudiaron la impregnación con lactato de calcio, durante 1 h, como tratamiento previo a la congelación de mangos, encontrando mejoras en las propiedades mecánicas de la fruta.

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS

El mamón o papaya se cultiva en la provincia de Misiones y su destino principal son las industrias que fabrican fruta abrillantada, mamón en almíbar y mermeladas. El mamón se comercializa como materia prima de estos productos en grado de madurez 0, completamente verde. En la búsqueda de lograr productos en base a mamón de mayor valor agregado que la fruta fresca, de alta calidad sensorial y nutricional, en este trabajo de tesis se estudió la producción de mamón en almíbar y mamón congelado (por diferentes métodos), con tratamientos previos de impregnación con sales de calcio.

El mamón en almíbar se consume como postre, habitualmente acompañado con queso, es un alimento de alto contenido calórico y se elabora con el fruto verde cuando aún no se han desarrollado los precursores de vitamina A. El mamón congelado no existe actualmente en el mercado local, pero representa una excelente alternativa para la comercialización del fruto como ingrediente para helados o para la elaboración doméstica de jugos, tartas, budines, etc.

En una primera etapa, se estudió el proceso de impregnación con calcio de la fruta seccionada en cilindros, empleando dos sales de calcio diferentes y distintas condiciones de operación (tiempo, temperatura, concentración, pH) con la finalidad de encontrar las condiciones más apropiadas y estudiar el fenómeno de incorporación de calcio en la matriz vegetal. Con la finalidad de explicar el fenómeno matemáticamente se analizó la aplicabilidad de distintos modelos matemáticos al sistema de impregnación.

En una segunda etapa se estudió el efecto de la impregnación con calcio sobre la fruta cocida y almacenada en almíbar partiendo de fruta verde y madura con el fin de obtener un producto enriquecido en calcio y de alta calidad nutricional y sensorial.

En la última etapa, se estudiaron diferentes alternativas de congelación de la fruta, previamente enriquecida con calcio y se analizaron los cambios de algunos parámetros de calidad.

Asimismo se realizó caracterización sensorial de la fruta cocida en almíbar; de la fruta congelada se efectuó el análisis sensorial de la fruta acompañada con helado, en vista de una posible aplicación comercial del producto.

A continuación se describen los materiales y métodos empleados en este estudio.

3.1 Materia prima

Se trabajó con frutas de papaya (*Carica papaya* L.) de variedad “Formosa” adquiridas en el mercado de la provincia de Misiones, en distintos momentos a lo largo de este trabajo de tesis (durante los meses de febrero-junio y septiembre-diciembre). Las mismas fueron almacenadas a 8 ± 1 °C hasta su procesamiento (2-5 días). Con la finalidad de asegurar la reproducibilidad de los resultados y la homogeneidad de las muestras, las frutas se seleccionaron con los siguientes criterios:

- 1- Forma (Frutos alargados tipo “elongata”).
- 2- Tamaño (Aproximadamente 35 y 38 cm de longitud y diámetro respectivamente).
- 3- Grado de madurez, en función de la coloración de la cáscara.
 - ✓ Fruta verde (Grado de madurez 0): 100% de cáscara verde.
 - ✓ Fruta madura (Grado de madurez 5): entre 75 y 100 % de cáscara amarilla.

3.2 Preparación de las muestras

Las frutas fueron lavadas con agua potable durante varios minutos, secadas con papel adsorbente, peladas con cuchillo de acero inoxidable, cortadas a la mitad y retiradas las semillas, el mesocarpio se seccionó en cilindros de 1 cm de altura y 3 cm de diámetro. Los cilindros de fruta fueron obtenidos con sacabocados de acero inoxidable y la altura homogénea de los mismos se logró con un molde de acrílico diseñado para tal fin y un cuchillo de acero inoxidable de hoja plana (el sistema funciona a modo de guillotina). Se seleccionó la pulpa interna de la fruta, es decir la más alejada del pericarpio, con la finalidad de lograr la mayor homogeneidad del tejido vegetal. En la Figura 3.1 se ilustra la metodología del corte de la fruta. Las muestras fueron preparadas de la manera descripta para todos los ensayos realizados durante este trabajo de investigación.

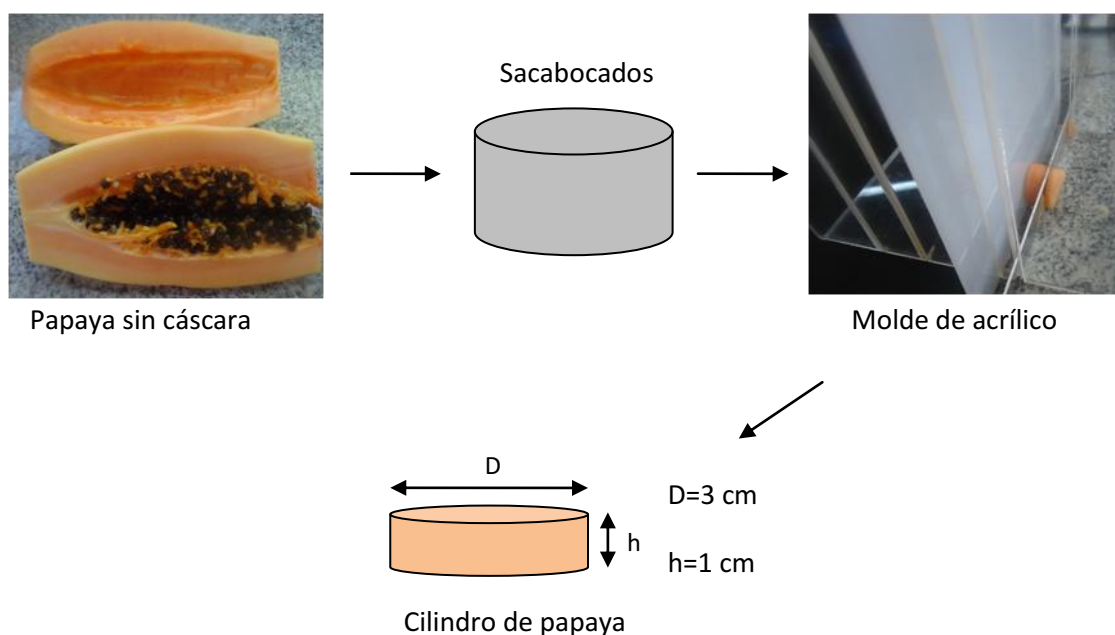


Figura 3.1: Preparación de las muestras.

3.3 Impregnación con calcio.

3.3.1 Condiciones de impregnación

La solución de impregnación con calcio se preparó en cada ensayo de modo tal que resultara isotónica con respecto al contenido de sólidos solubles de la fruta, con la finalidad de evitar la deshidratación osmótica y/o minimizar la pérdida de solutos de la misma (González-Féslery col., 2008). En la formulación de alimentos se utiliza una gran variedad de sales de calcio orgánicas e inorgánicas mencionadas en el Capítulo 2. En el presente estudio se trabajó con lactato y gluconato de calcio (Parafarm, Argentina). Estas sales fueron seleccionados como fuente del mineral debido a que son solubles a temperatura ambiente y no proporcionan sabor adicional a la fruta (Anino y col., 2006). Para lograr las soluciones isotónicas, se midió el contenido de sólidos solubles de la fruta fresca, valor que se expresa en °Brix. En cada caso, se añadió suficiente cantidad de sacarosa a la solución de calcio, con el fin de obtener solución de calcio con °Brix homólogos al de la fruta en cuestión (1 g sacarosa en 99 g de agua equivale a 1 °Brix, por ejemplo: se añadió 10,8 g de sacarosa a 100 ml de solución acuosa con 0,5% p/p de gluconato de calcio cuando el contenido de sólidos solubles de la fruta fue de 10 °Brix). De los distintos azúcares posibles, se utilizó sacarosa para preparar las soluciones, debido a que es el carbohidrato más abundante en la fruta madura (De Oliveira y Vitória, 2011).

Los ensayos T1-T8 se realizaron con el fin de evaluar el efecto de la temperatura, la concentración de la sal de calcio en la solución de impregnación y la sal de calcio empleada (gluconato o lactato de calcio). Las condiciones de operación fueron seleccionadas en base a un diseño experimental como un diseño de diagnóstico factorial del tipo 2³ (Tabla 3.1).

Seleccionado el rango de concentración y temperatura más apropiados, se diseñaron los ensayos T9-T12 con el fin de evaluar el efecto del pH de la solución de impregnación en dos etapas de procesamiento: impregnación y cocción. Se añadió gluconato de calcio (2,2% w/w) o lactato de calcio (1,5% w/w) a las soluciones de agua destilada y sacarosa, a temperatura constante de 45 °C. La concentración de las sales se ajustó de manera de asegurar la misma concentración de calcio disponible en la solución de impregnación. En estos ensayos, el pH de la solución se fijó utilizando soluciones tampón (KH₂PO₂-K₂HPO₂ 0,02 M).

Tabla 3.1: Condiciones experimentales utilizadas en los tratamientos de impregnación con calcio.

Tratamiento	Sal de calcio	Concentración (% p/p)	Temperatura (°C)	pH
T1	Gluconato	0,5	30	6,2
T2	Gluconato	1,5	30	6,2
T3	Gluconato	0,5	45	6,2
T4	Gluconato	1,5	45	6,2
T5	Lactato	0,5	30	8,4
T6	Lactato	1,5	30	8,4
T7	Lactato	0,5	45	8,4
T8	Lactato	1,5	45	8,4
T9*	Gluconato	2,2	45	4,2
T10*	Gluconato	2,2	45	6,0
T11*	Lactato	1,5	45	4,2
T12*	Lactato	1,5	45	6,0

*Ensayos con condiciones de pH fijado con solución tampón.

3.3.2 Metodología de impregnación

En cada ensayo de impregnación con calcio, entre 45-50 cilindros de papaya fueron colocados en un vaso de precipitados de plástico (2 l de volumen) y se cubrieron con la solución de impregnación, con una relación masa de solución de impregnación a masa de fruta de 4/1. Los vasos de precipitados se mantuvieron a

temperatura y agitación (150 rpm) constante, usando un agitador termostatzado (Barnstead Lab Line MaxQ 4000, Barnstead International, Dubuque, EE.UU.), durante 8 h para los ensayos T1 a T8 y durante 4 h para los ensayos T9 a T12 (Figura 3.2).

Con el objetivo de evaluar la cinética de ganancia de calcio en los ensayos T1 a T8, se retiraron, al azar, 2 muestras de la solución, cada 2 horas y se lavaron tres veces con agua destilada, utilizando para cada lavado una relación volumen de agua a volumen de fruta de 3/1, con el fin de eliminar el calcio libre adherido a la superficie de la muestra. Para determinar la concentración de calcio a tiempos largos en cada ensayo se realizó la impregnación de 2 muestras adicionales durante 24 h.

Asimismo se realizó la inmersión de muestras de papaya en soluciones isotónicas de sacarosa (sin agregado de calcio) a 45 °C durante 8 h, con la finalidad de evaluar el efecto individual del proceso de inmersión sobre las características de calidad estudiadas.

El mismo procedimiento de impregnación en condiciones de concentración, tiempo y temperatura seleccionados se llevó a cabo como tratamiento previo a la cocción en almíbar y a la congelación. Cabe aclarar que se trabajó con lotes de frutas diferentes en los ensayos de impregnación, cocción y congelación.



Figura 3.2: Tratamiento de impregnación.

3.3.3 Modelado matemático

Como se ha mencionado anteriormente la impregnación en soluciones de sales minerales es una técnica que se aplica en la actualidad en el desarrollo de alimentos funcionales. Por ello es importante conocer los factores que controlan la incorporación del mineral en el tejido vegetal y las condiciones del proceso más adecuadas.

En este trabajo de tesis se plantearon modelos matemáticos teóricos y empíricos con la finalidad de identificar el mecanismo de transporte de calcio desde la solución de impregnación hacia el interior del fruto. La determinación de la concentración de calcio en la fruta a través del tiempo y los coeficientes de difusión podrían contribuir a explicar los mecanismos de transferencia de masa y su influencia en los procesos subsiguientes. Las condiciones experimentales fueron fijadas para mantener el sistema tan simple como fue posible y hacer factibles la comparación con los modelos matemáticos descriptos a continuación.

3.3.3.1 Modelo teórico

Como se explicó en secciones anteriores los cilindros de papaya fueron impregnados en soluciones isotónicas de lactato o gluconato de calcio agitadas en forma constante (150 rpm) y se midió la concentración global de calcio en el cilindro cada dos horas durante 8 h y a las 24 h de tratamiento.

Con el objetivo de explicar la transferencia de calcio en la matriz vegetal se analizaron distintos enfoques. En primer lugar, suponiendo que el mecanismo de transferencia de calcio de la solución de impregnación hacia el cilindro de fruta se produce por difusión molecular, se emplearon dos soluciones analíticas de la segunda ley de Fick para un cilindro finito. La primera deriva de la hipótesis de que el fenómeno físico de transferencia de materia en la solución de impregnación no es la limitante, sino que la transferencia de masa se encuentra controlada por la resistencia interna del alimento (concentración prescrita en el borde). La segunda considera una cierta resistencia externa a la transferencia de masa caracterizada por un coeficiente de transferencia de materia (condiciones de flujo en el borde). Para satisfacer la primera condición de borde la velocidad de agitación de la solución de impregnación debe ser suficientemente grande, mientras que si la agitación no es importante se deberá considerar una resistencia a la transferencia de masa en la solución de impregnación.

Las soluciones de la segunda ley de Fick desarrolladas por Crank (1975) permiten definir el perfil de concentración de la sustancia que difunde en una geometría definida. Sin embargo los datos de contenido de calcio determinados instrumentalmente corresponden a la cantidad global de calcio que difundió hacia la matriz sólida. Las concentraciones globales de calcio para ajustar las ecuaciones de difusión y para obtener un valor de los coeficientes de difusión durante los experimentos de impregnación resultan más fáciles de medir experimentalmente que las concentraciones locales, es por ello que es común emplearlas para modelar este fenómeno.

3.3.3.1.1 Concentración de equilibrio

Cuando se utilizan concentraciones globales, es común suponer que en el equilibrio la concentración de sal en la solución de impregnación y en la fruta son las mismas, es decir que no se tiene en cuenta que el alimento y la solución son de distinta naturaleza (Barat y col. 2011). El equilibrio del sistema se produce cuando se igualan el potencial químico dentro del alimento y en la solución de impregnación. Sin embargo la presencia de los componentes del alimento (pectinas, celulosa y agua), reduce la concentración total de calcio en la fruta cuando se comparan con la solución de impregnación. Es decir que, generalmente, se considera una concentración de calcio en el equilibrio mayor que la real o lo que es lo mismo una fuerza impulsora mayor. Por lo tanto, se obtienen coeficientes de difusión y de transferencia de masa más bajos.

En este trabajo de tesis, se emplearon los valores medidos experimentales de contenido de calcio en la fruta después de 24 h de tratamiento de impregnación como concentración de calcio en condiciones de equilibrio.

Para corroborar que el contenido de calcio medido a las 24 h de impregnación puede considerarse como la concentración de equilibrio del sistema se ajustaron los datos experimentales de contenido de calcio en el tiempo mediante el modelo de dos parámetros (ecuación 3.1) desarrollado por Azuara y col. (1992) que permite predecir la concentración de calcio en condiciones de equilibrio mediante la pendiente de la recta t/C vs t obtenida y se compararon los valores predichos y experimentales.

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{C_e k_{As}} + \frac{t}{C_e} \quad (3.1)$$

donde:

C es la concentración de calcio a cada tiempo (mg/g).

k_{As} es la constante del modelo relacionada con la velocidad de difusión del calcio dentro del alimento (1/h).

t es el tiempo (h).

C_e es la concentración de calcio en el equilibrio (mg/g).

3.3.3.1.2 Sistema de estudio

Asumiendo que el fruto está compuesto de una matriz sólida y agua, el mecanismo de transferencia de calcio podría producirse debido a la difusión de la sal a través de los intersticios o huecos de dicha matriz, es decir a través de la fase líquida.

En la figura 3.3 se muestra un esquema de un cilindro de papaya, equivalente al usado en las experiencias de impregnación con calcio (T1-T8).

D y h

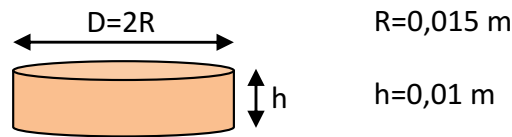


Figura 3.3: Dimensiones del cilindro de fruta.

El balance de transferencia de materia, para un cilindro finito de coordenadas (r, z), en estado no estacionario, y considerando un coeficiente de difusión efectivo constante durante el proceso (independiente de las coordenadas r, z, t) queda expresado por la ecuación 3.2, conocida como segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C_{(r,z)}}{\partial t} = D_{ef} \left[\left(\frac{\partial^2 C_{(r,z)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{(r,z)}}{\partial r} \right) + \left(\frac{\partial^2 C_{(r,z)}}{\partial z^2} \right) \right] \quad (3.2)$$

donde:

$C_{(r,z)}$ es la concentración local de calcio a cada tiempo (mg/g).

D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo (m^2/s).

r, z son las coordenadas espaciales (m).

t es el tiempo (s).

Las soluciones analíticas de la ecuación de Fick (ecuación 3.2) se aplicaron teniendo en cuenta las siguientes restricciones:

- ✓ El cilindro de pulpa de papaya se supone homogéneo e isotrópico.
- ✓ La concentración de calcio inicial es uniforme en todo el volumen del cilindro de fruta.
- ✓ El cambio de volumen del cilindro durante el tratamiento de impregnación es despreciable.
- ✓ Condición de simetría en el centro del cilindro (en $r=0$ y en $z=0$).
- ✓ Concentración de la solución de impregnación constante.

La solución del modelo planteado depende además de las condiciones de contorno, en este trabajo se analizaron dos situaciones, i) condición prescripta, ii) condición de contorno convectiva, ambas con idéntica condición inicial.

Condición inicial (concentración inicial constante)

$$t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad C = C_0 \quad (3.3)$$

$$t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad C = C_0 \quad (3.4)$$

Condiciones de borde

Condiciones de simetría en el centro del cilindro

$$t > 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (3.5)$$

$$t > 0 \quad z = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.6)$$

i) Condiciones de concentración constante de calcio en la superficie, la resistencia externa a la transferencia de masa es despreciable, es decir se asume que la concentración en la superficie del sólido es conocida.

$$t > 0 \quad r = R \quad C = C_e \quad (3.7)$$

$$t > 0 \quad z = L \quad C = C_e \quad (3.8)$$

donde:

C_e es la concentración de equilibrio (mg/g).

R es el radio del cilindro (mm).

L es el semiespesor del cilindro (mm).

ii) Condiciones de flujo convectivo, la resistencia externa a la transferencia de masa es considerada a través de un coeficiente de transferencia de masa k_c .

$$t > 0 \quad r = R \quad -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial r} = k_c (C - C_e) \quad (3.9)$$

$$t > 0 \quad z = L \quad -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} = k_c (C - C_e) \quad (3.10)$$

donde:

k_c es el coeficiente de transferencia de masa (m/s).

La integración de ley de Fick, en base a los dos modelos planteados, origina las siguientes ecuaciones:

3.3.3.1.3 Soluciones analíticas de la segunda ley de Fick para la condición de concentración de borde prescripta.

Es sabido que en problemas multidimensionales, la solución analítica de concentración adimensional es igual al producto de las soluciones correspondientes a la transferencia en cada dimensión.

Así:

$$C_{adim}(r, z, t) = C_{adim}(z, t) C_{adim}(r, t)$$

La solución analítica para placa plana infinita con concentración constante en la superficie (Crank, 1975) es:

$$\begin{aligned} C_{adim}(z, t) &= \frac{C - C_0}{C_e - C_0} \\ &= 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{h^2}\right) \cos\left[\frac{(2n+1)\pi z}{h}\right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

Si M_t es la cantidad total de sustancia que difunde a la placa en un tiempo t y M_{∞} corresponde a la cantidad de la misma sustancia luego de un tiempo infinito, la ecuación anterior integrada en todo el volumen resulta:

$$C_{adim}(t) = \frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{h^2}\right) \quad (3.12)$$

La solución analítica para cilindro infinito con concentración constante en la superficie (Crank, 1975) es:

$$C_{adim}(r, t) = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 D_{ef} t)}{\alpha_n J_1(R\alpha_n)} J_0(r\alpha_n) \quad (3.13)$$

Para la cantidad total de sustancia que difunde a la placa se expresa:

$$C_{adim}(t) = \frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{R^2 \alpha_n^2} \exp(-\alpha_n^2 D_{ef} t) \quad (3.14)$$

donde:

D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo (m^2/s).

C_{adim} es la concentración adimensional.

C_0 es la concentración inicial (mg/g).

C_e es la concentración de equilibrio (mg/g).

h es la altura o espesor de la placa (m).

R es el radio del cilindro (m).

t es el tiempo (s).

α_n son las raíces positivas de la ecuación de Bessel: $J_0(R\alpha_n) = 0$

J_0 es la función de Bessel de primer tipo y orden 0.

J_1 es la función de Bessel de primer tipo y orden 1.

La solución para un cilindro finito (intersección de un cilindro infinito y una placa plana) se obtiene del producto de las ecuaciones 3.12 y 3.14 (Carslaw y Jaeger, 1959).

Para el caso de un cilindro finito con concentración constante en el borde y trabajando con concentraciones globales la solución es:

$$C_{adim}(t) = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{h^2}\right) \right\} * \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{R^2 \alpha_n^2} \exp(-\alpha_n^2 D_{ef} t) \right\} \quad (3.15)$$

A tiempos largos, se puede trabajar con suficiente precisión, usando sólo el primer término de cada serie infinita, resultando la ecuación 3.24.

$$C_{adim}(t) = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \frac{32}{\pi^2 \alpha_1^2} \exp - \left[\left(\frac{\pi^2}{h^2} + \frac{\alpha_1^2}{R^2} \right) D_{ef} t \right] \quad (3.16)$$

Suponiendo que la ecuación 3.15 ajusta los datos experimentales de contenido de calcio (ensayos T1-T8) se realizó una regresión no lineal por medio de la función lsqcurvefit del software Matlab 7.8 (R2009a, MathWorks, Inc. USA) que minimiza la diferencia entre valor experimental y valor predicho mediante el método de los mínimos cuadrados. Se tomaron los valores de α_n de tablas y se obtuvo el parámetro de ajuste que corresponde al coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) en cada ensayo utilizando de uno a seis términos de las series de la ecuación 3.15.

3.3.3.1.4 Soluciones analíticas de la segunda ley de Fick para la condición de resistencia externa a la transferencia de masa significativa o flujo convectivo en el borde.

La solución analítica para placa plana con flujo convectivo en la superficie (Crank, 1975) es:

$$C_{adim}(z, t) = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2Bip \cos(\beta_p z/L) \exp\left(-\frac{4\beta_p^2 D_{ef} t}{h^2}\right)}{\cos \beta_p (\beta_p^2 + Bip^2 + Bip)} \quad (3.17)$$

Para la cantidad total de sustancia que difunde a la placa resulta:

$$C_{adim}(t) = \frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2Bip^2 \exp\left(-\frac{4\beta_p^2 D_{ef} t}{h^2}\right)}{\beta_p^2 (\beta_p^2 + Bip^2 + Bip)} \quad (3.18)$$

La solución analítica para cilindro infinito con flujo convectivo en la superficie (Crank, 1975) es:

$$C_{adim}(r, t) = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \sum_{c=1}^{\infty} \frac{2Bi J_0(r\beta_c/R)}{J_0(\beta_c)(\beta_c^2 + Bic^2)} \exp\left(-\frac{\beta_c^2 D_{ef} t}{R^2}\right) \quad (3.19)$$

Para la cantidad global de sustancia que difunde al cilindro resulta:

$$C_{adim}(t) = \frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \sum_{c=1}^{\infty} \frac{4Bic^2 \exp\left(-\frac{\beta_c^2 D_{ef} t}{R^2}\right)}{\beta_c^2 (\beta_c^2 + Bic^2)} \quad (3.20)$$

donde:

Bi_m es el número de Biot de masa, $Bip = \frac{Lk_c}{D_{ef}}$ para placa y $Bic = \frac{Rk_c}{D_{ef}}$ para cilindro.

β_p son las raíces de la función: $\beta \tan \beta = Bi_m$

β_c son las raíces de la función: $\beta \frac{J_1(\beta)}{J_0(\beta)} = Bi_m$

La solución para un cilindro finito surge de la multiplicación de las ecuaciones 3.18 y 3.20:

$$C_{adim}(t) = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \left\{ \left(\sum_{p=1}^{\infty} \frac{2Bip^2 \exp\left(-\frac{4\beta_p^2 D_{ef} t}{h^2}\right)}{\beta_p^2 (\beta_p^2 + Bip^2 + Bip)} \right) * \left(\sum_{c=1}^{\infty} \frac{4Bic^2 \exp\left(-\frac{\beta_c^2 D_{ef} t}{R^2}\right)}{\beta_c^2 (\beta_c^2 + Bic^2)} \right) \right\} \quad (3.21)$$

A tiempos largos, usando sólo el primer término de cada serie infinita, la solución resulta:

$$C_{adim}(t) = \frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - A * \exp\left(-\left(\frac{4\beta_p^2}{h^2} + \frac{\beta_c^2}{R^2}\right)D_{ef}t\right) \quad (3.22)$$

donde:

$$A = \frac{8Bip^2 Bic^2}{\beta_p^2(\beta_p^2 + Bip^2 + Bip)\beta_c^2(\beta_c^2 + Bic^2)}$$

Suponiendo que la ecuación 3.22 ajusta los datos experimentales se realizó una regresión no lineal de la misma mediante la función *lsqcurvefit* del software Matlab 7.8 (R2009a, MathWorks, Inc. USA). Se obtuvieron los parámetros de ajuste A, las raíces de las ecuaciones característica y de Bessel (β_p y β_c) y el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Con estos parámetros se calculó el número de Biot para cilindro infinito y para la placa plana partiendo de las funciones $\beta \frac{J_1(\beta)}{J_0(\beta)} = Bi$ y $\beta \tan \beta = Bi$ respectivamente. Con el número de Biot se realizó una primera estimación del orden de magnitud de k_c promedio del sistema de acuerdo a la geometría del cilindro de papaya ($R/L=3$). Se realizó un nuevo ajuste de los datos experimentales, utilizando uno y seis términos de las sumatorias de la ecuación 3.21 seleccionando las raíces β_p y β_c reales de tablas (Crank, 1975) de acuerdo a los números de Biot calculados.

Además se obtuvieron las soluciones numéricas (elementos finitos) y se realizó la evaluación de los perfiles de concentración de calcio en el cilindro de papaya mediante el software comercial de modelado COMSOL Multiphysics 3.5 (COMSOL, Inc.). Los parámetros utilizados en la simulación se tomaron de los ajustes por medio de regresiones no lineales.

3.3.3.2 Modelos empíricos

A fin de analizar la aplicación de modelos empíricos al problema de migración de calcio durante el proceso de impregnación de cilindros de papaya en soluciones isotónicas de gluconato y lactato de calcio de concentración constante y uniforme, se utilizaron los siguientes modelos:

3.3.3.2.1 Modelo de Peleg

El Modelo de Peleg (ecuación 3.23) ha sido ampliamente utilizado para describir la migración de agua durante procesos de hidratación de frutos (Giraldo y col., 2006; Moreira y col., 2008; Marques y col., 2009; García-Segovia y col., 2011; Zielinska y Markowski, 2016) y los procesos de transferencia de materia durante la deshidratación osmótica o en la determinación de isothermas sorción de agua de alimentos vegetales (Sacchetti y col., 2001; Atarés y col., 2008; Deng y Zhao, 2008; Djendoubi Mrad y col., 2012).

$$C = C_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (3.23)$$

Donde, en el proceso de impregnación de papaya con calcio:

t es el tiempo de impregnación (h).

C es el contenido de calcio (mg/g) a tiempo t (h).

C_0 : es el contenido de calcio (mg/g) a tiempo $t=0$ (h).

k_1 y k_2 son los parámetros del modelo que se relacionan con la velocidad de transferencia de masa de sólidos a $t=0$ y en el equilibrio ($t=\infty$) respectivamente.

3.3.3.2.2 Modelo de Zugarramurdi y Lupín

El modelo propuesto por Zugarramurdi y Lupín (1980) (ecuación 3.24) fue desarrollado para el ingreso de sal en pescado, adaptado al proceso de incorporación de calcio durante la impregnación de papaya resulta:

$$C = C_0(\exp k_{ZL} t) + C_e(1 - \exp k_{ZL} t) \quad (3.24)$$

donde:

C_0 es el contenido de calcio (mg/g) a tiempo $t=0$ (h).

C_e es el contenido de calcio (mg/g) en el equilibrio.

k_{ZL} es constante de velocidad específica (1/h).

3.3.3.2.3 Modelo de Weibull

Además se evaluó la aplicabilidad del modelo de Weibull (ecuación 3.25), un modelo exponencial del tipo:

$$\frac{C - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\beta} \right)^\alpha \right] \quad (3.25)$$

donde:

α es el parámetro de escala del modelo.

β es el parámetro de forma del modelo.

Los parámetros de los modelos empíricos para cada una de las condiciones experimentales fueron obtenidos por regresión no lineal.

La bondad de ajuste tanto para los modelos teóricos como empíricos se evaluó mediante el coeficiente de determinación (R^2) y el error cuadrado medio ($RMSE$, ecuación 3.26).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - X_{ip})^2} \quad (3.26)$$

donde:

X_i es el valor experimental.

X_{ip} es el valor predicho por el modelo.

n es el número de datos experimentales.

3.4 Cocción en almíbar

Con la finalidad de evaluar el efecto del tratamiento combinado de impregnación y de cocción sobre la fruta de papaya se prepararon las muestras como se describe en la sección 3.2. Se obtuvieron 45-50 cilindros de papaya de una misma fruta; se reservaron 10 cilindros para realizar las medidas instrumentales en la fruta fresca y 10 cilindros para cocción directa (control). El resto de los cilindros de fruta fueron impregnados como se detalla en la sección 3.3.2, parte de estos cilindros se reservó para las medidas instrumentales y otra parte se destinó a la cocción. La cocción de muestras (fruta fresca o con tratamiento de impregnación con calcio) se realizó en solución de sacarosa de 60 °Brix, en un recipiente de acero inoxidable, a temperatura de ebullición, durante 1 h.

En la preparación de mamón en almíbar, para evaluación sensorial y medidas instrumentales, se trabajó con un lote de 12 frutas maduras. Los cilindros de papaya con y sin tratamiento de impregnación fueron cocidos como se detalló más arriba. Las muestras recién cocidas se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, luego fueron envasadas en frascos de vidrio con solución de cocción como líquido de cobertura y almacenadas durante 7 días a 8 °C.

Las medidas instrumentales de parámetros de calidad se realizaron en las muestras frescas y después de impregnadas, cocidas con y sin tratamiento previo (control) y almacenadas en almíbar durante 7 días, con el objetivo de realizar un

seguimiento de la evolución de características de la fruta durante el proceso de elaboración.

En la Tabla 3.2 se lista la denominación de las muestras y tratamientos utilizados durante la caracterización sensorial e instrumental de muestras de mamón cocido en almíbar. En base a los resultados del tratamiento de impregnación, que se discutirán en detalle en el próximo capítulo, para el análisis de la cocción se eligió una única concentración de sal, y un valor de temperatura. En consecuencia estos tratamientos de impregnación fueron realizados en una solución isotónica de sacarosa con 1,5% (p/p) de lactato o gluconato de calcio, a 45°C y durante 4, 8 y 24 h.

Tabla 3.2: Denominación de las muestras y los tratamientos realizados para la caracterización sensorial e instrumental del mamón cocido en almíbar.

Tratamientos	Denominación
Fruta fresca	Ff
Cocción	C
Cocción + Almacenamiento	CA
Impregnación con gluconato de Ca durante 4 h	Glu4
Impregnación con gluconato de Ca durante 4 h + Cocción	Glu4C
Impregnación con gluconato de Ca durante 4 h + Cocción+ Almacenamiento	Glu4CA
Impregnación con lactato de Ca durante 4 h	Lac4
Impregnación con lactato de Ca durante 4 h + Cocción	Lac4C
Impregnación con lactato de Ca durante 4 h + Cocción+ Almacenamiento	Lac4CA
Impregnación con gluconato de Ca durante 8 h	Glu8
Impregnación con gluconato de Ca durante 8 h + Cocción	Glu8C
Impregnación con gluconato de Ca durante 8 h + Cocción+ Almacenamiento	Glu8CA
Impregnación con lactato de Ca durante 8 h	Lac8
Impregnación con lactato de Ca durante 8 h + Cocción	Lac8C
Impregnación con lactato de Ca durante 8 h + Cocción+ Almacenamiento	Lac8CA
Impregnación con gluconato de Ca durante 24 h	Glu24
Impregnación con gluconato de Ca durante 24 h + Cocción	Glu24C
Impregnación con gluconato de Ca durante 24 h + Cocción+ Almacenamiento	Glu24CA
Impregnación con lactato de Ca durante 24 h	Lac24
Impregnación con lactato de Ca durante 24 h + Cocción	Lac24C
Impregnación con lactato de Ca durante 24 h + Cocción+ Almacenamiento	Lac24CA

En la Tabla 3.3 se detallan los ensayos realizados específicamente para analizar el impacto del grado de madurez de la fruta en el producto final, fruta cocida en almíbar. El tratamiento de impregnación fue realizado en solución isotónica de sacarosa con 1,5% (p/p) de lactato de calcio, a 45 °C y durante 4 h. En el ensayo verde cocida con lactato de calcio (VCL) se adicionó 1,5% de lactato de calcio directamente en el almíbar de cocción de fruta verde.

Tabla 3.3: Detalle y denominación de las frutas y tratamientos realizados para evaluar el efecto del grado de madurez de la fruta sobre el mamón cocido en almíbar.

Frutas y Tratamientos	Denominación
Fresca Madura	M
Madura Impregnada	MI
Madura Impregnada y Cocida en almíbar	MIC
Madura Cocida en almíbar	MC
Fresca Verde	V
Verde Impregnada	VI
Verde Impregnada y Cocida en almíbar	VIC
Verde Cocida en almíbar con lactato de calcio	VCL
Verde Cocida en almíbar	VC

3.5 Congelación y descongelación

3.5.1 Metodología y condiciones de operación

Se ensayaron diferentes métodos de congelación en muestras cilíndricas de papaya fresca, con pretratamientos de impregnación con calcio y con pretratamiento de deshidratación osmótica. Las muestras se prepararon como se describe en la sección 3.2. Se obtuvieron 45-50 cilindros de papaya de una misma fruta; se reservaron 10 cilindros para realizar las medidas instrumentales en la fruta fresca y 10 cilindros para congelación directa (control). Los cilindros restantes se impregnaron con calcio o se deshidrataron osmóticamente.

Los tratamientos de impregnación se llevaron a cabo con la metodología detallada en la sección 3.3.2, empleando una solución isotónica de sacarosa con 1,5% (p/p) de lactato o gluconato de calcio, a 45 °C y durante 4, y 8 h, mientras que la deshidratación osmótica se llevó a cabo sumergiendo las muestras de mamón en solución de sacarosa (60 °Brix), durante 12 h, a temperatura constante (45 °C) y con agitación. La relación masa jarabe/masa de fruta fue mayor a 5/1 para garantizar concentración constante del medio osmótico durante todo el proceso. La agitación de

la solución se realizó empleando un baño termostático (Modelo Dubnoff, Vicking, Argentina) con agitación de 150 rpm. Finalizado el proceso, las muestras se retiraron de la solución y se enjuagaron tres veces consecutivas con agua destilada. Una parte de las muestras tomadas al azar se utilizó para analizar el efecto de la deshidratación osmótica sobre distintas características físicas y químicas y otra parte se destinó a la congelación.

Los procesos de congelación ensayados fueron:

N₂: Congelación criogénica por inmersión en nitrógeno líquido (-196 °C).

T: Congelación en túnel (equipo prototipo del CIDCA-CONICET con flujo de aire tangencial a -30 °C y 3 m/s).

FD: Congelación en un freezer de tipo domiciliario (Gafa Dual STD L, 300 l, Frimetal S.A., Industria Argentina) a -20 °C.

Durante la congelación se registró la temperatura mediante termocuplas tipo T (cobre-constantan), dispuestas en el centro de las muestras y conectadas a un adquirente de datos conectado a una PC (Keithley, DAST TC, USA). Las muestras permanecieron en el equipo de congelación hasta que las termocuplas indicaron temperaturas próximas a -30 °C en T, y a -20 °C en N₂ y FD.

Se llevó a cabo un seguimiento del efecto de cada proceso en particular sobre las características de la fruta; cada ensayo se realizó con frutas diferentes. Las medidas de los parámetros de calidad se realizaron en las muestras fresca, después de la impregnación, después de la deshidratación osmótica y después de la congelación-descongelación de frutas con y sin pretratamiento (control).

La descongelación de las muestras se realizó en condiciones controladas, a 20 °C durante 2 h en frascos cerrados.

En la Tabla 3.4 se detallan las denominaciones de la fruta con diferentes tratamientos realizados durante el estudio de congelación.

Tabla 3.4: Detalle y denominación de las muestras y tratamientos aplicados en la etapa de congelación de papaya.

Tratamientos	Denominación
Fruta fresca	Fr _c
Impregnación con gluconato de Ca durante 4 h	Glu4 _c
Impregnación con lactato de Ca durante 4 h	Lac4 _c
Impregnación con lactato de Ca durante 8 h	Lac8 _c
Deshidratación osmótica durante 12 h	DO12
Impregnación con gluconato de Ca durante 4 h + congelación en freezer domiciliario	Glu4FD
Impregnación con lactato de Ca durante 4 h + congelación en freezer domiciliario	Lac4FD
Impregnación con lactato de Ca durante 8 h + congelación en freezer domiciliario	Lac8FD
Deshidratación osmótica durante 12 h + congelación en freezer domiciliario	DO12FD
Congelación en freezer domiciliario	FFD
Impregnación con gluconato de Ca durante 4 h + congelación en túnel	Glu4T
Impregnación con lactato de Ca durante 4 h + congelación en túnel	Lac4T
Impregnación con lactato de Ca durante 8 h + congelación en túnel	Lac8T
Deshidratación osmótica durante 12 h + congelación en túnel	DO12T
Congelación en túnel	FT
Tratamiento en solución isotónica sin calcio, durante 4 h	Isot4
Tratamiento en solución isotónica sin calcio + congelación en freezer domiciliario	Isot4FD
Tratamiento en solución isotónica sin calcio + congelación en túnel	Isot4T

3.5.2 Cálculo del tiempo de congelación

A fin de comparar los distintos métodos de congelación empleados en este trabajo, el tiempo de congelación se midió experimentalmente por medio de termocuplas (Sección 3.5.1) y se evaluaron los tiempos de congelación respectivos, mediante el modelo de Salvadori y Mascheroni (1991).

La congelación puede dividirse en tres etapas: preenfriamiento, cambio de fase y atemperado. Los distintos métodos conocidos de cálculo del tiempo de congelación se

basan en diferentes soluciones, empíricas o numéricas, del balance diferencial de energía térmica:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta(k\Delta T) \quad (3.27)$$

donde T es la temperatura, t el tiempo, ρ la densidad, C_p el calor específico y k la conductividad térmica.

En este caso, este balance no tiene solución analítica, aún para las geometrías regulares de una dimensión (1D) ya que las tres propiedades físicas mencionadas son fuertemente dependientes del contenido de agua, el cambio de estado del agua líquida a hielo se manifiesta en una dependencia significativa de estas propiedades con la temperatura.

La mayoría de los métodos de cálculo para determinar el tiempo de congelación, involucran las propiedades físicas y térmicas del producto congelado y no tienen en cuenta la etapa de atemperado del alimento. Salvadori y Masheroni (1991) propusieron un método de cálculo en el cual el tiempo de congelación es expresado como una función de la temperatura final, las dimensiones y las propiedades físicas del producto fresco y de las condiciones de operación.

Para una placa plana:

$$t_{cSM} = \frac{L^2}{\alpha_o} (-1,272T_c + 65,489) \left(\frac{1}{Bi} + 0,184 \right) (1 + T_i)^{0,096} (-1 - T_a)^{-1,070} \quad (3.28)$$

donde:

t_{cSM} es el tiempo de congelación del alimento (s).

α_o es la difusividad térmica del alimento (m^2/s).

L es el semiespesor de la placa (m).

T_c es la temperatura del centro geométrico del alimento ($^{\circ}C$).

T_i es la temperatura inicial del producto ($^{\circ}C$).

T_a es la temperatura del aire ($^{\circ}C$).

Bi es el número de Biot (adimensional).

En el presente trabajo se predijo el tiempo de congelación para un cilindro chato mediante el software “Tiempos” (Figura 3.4) desarrollado por los mismos autores (Salvadori y Mascheroni, 1994), que permite la predicción del tiempo de congelación y presenta las siguientes características:

- ✓ Fácil manejo, ventanas tipo Windows.
- ✓ Aplicable a diferentes geometrías, a través de un factor de forma.
- ✓ Aplicable a diferentes procesos: refrigeración, congelación y descongelación.
- ✓ El usuario no necesita conocer los parámetros intermedios de los métodos de predicción.

Condiciones de procesamiento

Temperatura Inicial del alimento, C: 10

Temperatura externa, C: -35

Temperatura final del alimento, C: -18

Equipo: Túnel

Material de envase: Papel encerado

Conoce el coeficiente de transferencia calórica?

Si No

Coeficiente de Transferencia Calórica (W/m² C):

Aceptar Cancelar

Figura 3.4: Ventana del software Tiempos.

3.6 Parámetros fisicoquímicos

3.6.1 Contenido de agua o humedad

El contenido de agua de la fruta fresca se determinó gravimétricamente por duplicado, mediante secado de una masa de aproximadamente 7 g en estufa a 75 ± 1 °C hasta pesada constante (48 h) (AOAC 1990).

3.6.2 Contenido de sólidos solubles

Para la determinación del contenido de sólidos solubles, 5 g de muestra de fruta fueron trituradas en un mortero, la pasta obtenida fue depositada en una tela filtrante, las gotas obtenidas del filtrado fueron leídas mediante un refractómetro Hanna HI96801 (Hanna Instruments, Argentina). La determinación de sólidos solubles se realizó por duplicado.

3.6.3 Actividad acuosa y pH

La actividad acuosa fue determinada por duplicado en un equipo Aqualab 3TE (Decagon Devices Inc., EEUU). El equipo se calibró utilizando solución saturada de K_2SO_4 . La saturación ($a_w=1$) fue corroborada usando agua bidestilada.

El pH se determinó mediante un peachímetro digital con electrodo de vidrio (TPA-III, Altronix, Argentina), sobre una solución que contenía 30 g de fruta triturada y 30 ml de agua destilada.

3.6.4 Contenido de calcio

El contenido de calcio fue medido por espectrofotometría de absorción atómica. Se pesaron muestras de fruta (≈ 2 g) en cápsulas de porcelana, se secaron durante 1 h a 100 °C y se calcinaron a 550 °C en muflla (Indef, Argentina). Todas las muestras fueron llevadas a cenizas blancas, lo que indica la destrucción completa de la materia orgánica. Las cenizas fueron luego disueltas en 10 ml de HCl 2 N; calentando las cápsulas cerradas mediante un mechero de Bunsen durante 5 min. La solución resultante fue filtrada en un matraz de 25 ml, se adicionó 2 ml de una solución al 10% p/p de óxido de lantano (La_2O_3) y 2,2% de cloruro de potasio (KCl), para evitar interferencias aniónicas durante la lectura y agua destilada hasta completar el

volumen. Las muestras así obtenidas fueron conservadas en recipientes plásticos en heladera hasta el momento de la lectura.

El contenido de calcio fue analizado usando un espectrofotómetro de absorción atómica (Figura 3.5) Perkin Elmer 3110 (PerkinElmer Inc., EEUU), empleando una longitud de onda de 422,7 nm, un ancho de rendija de 0,7 nm y una relación de combustible/oxidante de 2,5/4,5. El equipo se calibró mediante soluciones patrones de carbonato de calcio (CaCO_3) de concentración conocida. Las determinaciones se realizaron por duplicado.



Figura 3.5: Espectrofotómetro de absorción atómica (LASEICIC).

3.6.5 Carotenos totales

La extracción se realizó de acuerdo a la técnica descrita por Jaeger de Carvalho y col. (2012), con adaptaciones para el mamón fresco y procesado. Así, 7,5 g de muestra fueron trituradas en mortero de vidrio, con la adición de 1,5 g de celite 454 (Anedra, Research AG, Argentina), durante 5-10 min. Luego se adicionó 12,5 ml de acetona (Sintorgan S.A, Argentina) hasta obtener una pasta que fue transferida a un embudo con papel de filtro acoplado a un kitasato de 250 ml y filtrada mediante vacío. Se repitió la adición de acetona (en alícuotas de 12,5 ml) sobre el residuo sólido hasta que las muestras de fruta se decoloraron completamente. El extracto líquido obtenido se transfirió a una ampolla de decantación que contenía 20 ml de éter de petróleo 60-80 °C (Biopack, Argentina). La acetona fue removida mediante el agregado de agua bidestilada (40 ml). La fase acuosa fue descartada. La fase orgánica fue transferida a un matraz aforado de 25 ml, que contenía 7,5 g de sulfato de sodio anhidro (Anedra, Argentina) y se llevó a volumen con éter de petróleo. La lectura de las soluciones

obtenidas se realizó mediante un espectro de absorción en la región visible 350-500 nm en un espectrofotómetro UV (UV-2550, Shimadzu, Japón). El contenido de carotenos totales se determinó a 450 nm utilizando la curva de calibración obtenida con diluciones de un patrón de β -carotenos (Sigma-Aldrich, EEUU). Las determinaciones se realizaron por duplicado.

3.6.6 Propiedades mecánicas

La propiedades mecánicas fueron determinadas mediante un analizador de textura modelo TA.XT2i (SMS, Surrey, Inglaterra) equipado de una célula de carga 5 N. Se efectuaron ensayos de compresión o punción dependiendo de las características del producto. El test de compresión se llevó a cabo utilizando una sonda de acero inoxidable (P/75) de 75 mm de diámetro. En los tests o ensayos de punción se empleó una sonda de acero inoxidable (P/3) de 3 mm de diámetro. La velocidad aplicada fue de 0,5 mm/s y la distancia recorrida fue del 30% o 70% (punción) o del 70% (compresión) del espesor de la muestra. Se realizaron 10 medidas por cada condición. En una computadora conectada al texturómetro y mediante un software propio del equipo, se registraron y analizaron los datos de fuerza ($F(t)$) y distancia ($d(t)$) en función del tiempo.

En los ensayos de punción la firmeza fue definida como la fuerza máxima (F_{max}) necesaria para penetrar la muestra en el valor predeterminado (30 ó 70%). Los datos se reportaron como firmeza (F_{max}) o como la relación entre la firmeza de fruta con tratamiento sobre la firmeza de la fruta fresca (F_{max} / F_{max}^0).

Los datos de los ensayos de compresión fueron convertidos a los parámetros de tensión corregida (σ) y deformación (ε), ecuaciones 3.29 y 3.30, suponiendo volumen constante durante la compresión (Johnson y col., 1980).

$$\sigma = \frac{F(t)}{A(t)} = \frac{F(t)(h_0 - \Delta h)}{A_0 h_0} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon = \frac{(h_0 - \Delta h)}{h_0} \quad (3.30)$$

donde:

h_0 es la altura inicial de la muestra (m).

A_0 es el área inicial de la muestra (m²).

Δh es la deformación absoluta de la muestra (m).

La tensión máxima (σ_{max}) y el módulo de elasticidad (E) fueron determinados como el punto máximo y la pendiente inicial de la curva de tensión-deformación, respectivamente. Además se reportó la relación entre la tensión máxima de la fruta con tratamiento sobre tensión máxima de la fruta fresca ($\sigma_{max} / \sigma_{max}^0$).

3.6.7 Color

El color superficial de las muestras se determinó con un colorímetro (Minolta CR-300, Japón), obteniéndose los parámetros de cromaticidad a^* (rojo/verde), b^* (amarillo/azul) y luminosidad L^* . Los valores presentados corresponden a la media de ocho mediciones. Con estos valores se calcularon los parámetros ángulo *Hue*, *Chroma* y ΔE a través de las ecuaciones 3.31, 3.32 y 3.33:

$$Hue = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (a^* > 0) \quad (3.31)$$

$$Chroma = (a^{*2} + b^{*2}) \quad (3.32)$$

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.33)$$

El parámetro *Hue* describe el color tal cual lo percibe una persona (es decir, verde, rojo, amarillo, etc.) y el *Chroma* representa la intensidad o la pureza del *Hue*. El ΔE describe el cambio del color total, los valores ΔL^* , Δa^* y Δb^* fueron calculados como la diferencia entre cada valor de las muestras tratadas y el valor promedio de la fruta fresca correspondiente.

3.6.8 Encogimiento

Se midieron el espesor o altura (h) y el diámetro (D) de cilindros de papaya fresca y procesada mediante un calibre digital (Concor, Argentina). En cada ensayo se midieron seis cilindros de papaya en tres puntos diferentes, se tomó el promedio de estos datos (\bar{D} y \bar{h}) y a partir de estos se calculó el volumen de los cilindros ($V = \pi D^2 h / 4$) y se expresó el encogimiento (e) como la relación entre el volumen del cilindro procesado y el volumen del cilindro fresco:

$$e = \frac{V}{V_0} = \frac{\bar{D}^2 \bar{h}}{D_0^2 h_0} \quad (3.34)$$

donde:

V es el volumen la muestra procesada (m^3).
 V_0 es el volumen de la muestra fresca (m^3).
 \bar{D} es el diámetro de la muestra procesada (m^3).
 \bar{D}_0 es el diámetro de la muestra fresca (m^3).
 \bar{h} es la altura de la muestra procesada (m^3).
 \bar{h}_0 es la altura de la muestra fresca (m^3).

3.6.9 Exudado y pérdida de masa

En este trabajo se cuantificó la pérdida de masa durante tratamientos de impregnación, cocción y congelación-descongelación de las muestras de papaya mediante la ecuación 3.35.

$$WL(\%) = \left| \frac{W_f - W_0}{M_i} \right| * 100 \quad (3.35)$$

donde:

$WL(\%)$ es la pérdida de masa.
 W_f es el peso de la muestra procesada (g).
 W_0 es el peso muestra antes del tratamiento (g).
 M_i es el peso inicial de la fruta fresca (g).

En la congelación-descongelación la ecuación 3.35 representa la pérdida de peso que se manifiesta como pérdida de líquido o exudado, durante la descongelación. En este trabajo las pérdidas de líquido por exudado se expresaron en gramos de líquido exudado por 100 gramos de peso inicial de fruta fresca. Las muestras congeladas se colocaron sobre papel absorbente, en frascos cerrados para minimizar las pérdidas por evaporación, y se dejaron descongelar a temperatura constante de 20 °C durante 2 h. Se registró el peso inicial, previo a la congelación, de cada muestra (M_i), el peso de la muestra congelada (W_0) y el peso de la misma muestra descongelada (W_f).

3.6.10 Microscopía electrónica de barrido

La microestructura de las muestras de papaya frescas y procesadas fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido. Cubos de 5 mm³ fueron obtenidos de la parte central de cada muestra, por medio de un bisturí. Los cubos fueron deshidratados por inmersión en soluciones de alcohol etílico absoluto (Soria

Analitical, Argentina) en concentración ascendente (30, 50, 70, 85 y 95%) por 15 minutos en cada solución, por último se sumergieron en alcohol etílico puro durante 20 minutos. Seguidamente las muestras fueron secadas en un equipo de secado por punto crítico, para evitar el colapso o deformación de la estructura original, se colocaron en una cámara presurizada a 10 °C, hasta que el alcohol fue reemplazado por dióxido de carbono líquido. Las muestras secas fueron cubiertas con una capa de oro y fotografiada en microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, FEI ESEM Quanta 200, EE UU) a un voltaje de aceleración de 12-16 kV.

3.6.11 Propiedades termofísicas

3.6.11.1 Conductividad térmica

La conductividad térmica k (W/m°C) de frutas de papaya se determinó mediante el instrumento KD2 (Decagon Devices Inc., Pullmam, WA). En las muestras frescas la determinación se realizó a temperatura ambiente (25 °C) y en las muestras congeladas a la temperatura media del freezer domiciliario (-20 °C).

Las frutas fueron seccionadas en cilindros de 60 mm de largo y 25 mm de diámetro, el sensor del equipo, un cilindro de acero inoxidable de 60 mm de largo y 2,8 mm de diámetro, se colocó en el centro geométrico de la muestra para la lectura de conductividad térmica.

3.6.11.2 Densidad

La densidad de las muestras se estimó a partir de los valores medidos de masa y volumen (ecuación 3.36) en las muestras frescas y congeladas. La masa se obtuvo mediante una balanza analítica (Ohaus Pioneer, EEUU) y el volumen se obtuvo por el desplazamiento de hexano (Biopak, Argentina) en una probeta.

$$\rho = M/V_l \quad (3.36)$$

donde:

ρ es la densidad de la muestra (kg/m³)

M es la masa de la muestra (kg).

V_l es el volumen de líquido desplazado en la probeta (m³).

3.6.11.3 Calor específico

Para el cálculo del calor específico de las muestras frescas y congeladas se utilizaron las correlaciones propuestas por Choi y Okos (1986) en base a los valores experimentales de humedad de las muestras.

$$C_p = 837 + 33 X_{ap} \text{ (Arriba del punto de congelación)} \quad (3.37)$$

$$C_p = 837 + 13 X_{ap} \text{ (Abajo del punto de congelación)} \quad (3.38)$$

Donde C_p es el calor específico en (J/kg°C) y X_{ap} es el contenido de agua (% p/p) en el alimento, determinado experimentalmente.

3.7 Análisis sensorial de mamón en almíbar

3.7.1 Análisis descriptivo

Los atributos sensoriales de mamón en almíbar fueron evaluados mediante un análisis descriptivo cuantitativo (QDA) (Stone y col., 1974). Se trabajó con 12 evaluadores entrenados (6 mujeres y 6 hombres), de 25 a 64 años, miembros de la FCEQyN de la Universidad Nacional de Misiones. Los panelistas son consumidores habituales de mamón en almíbar comercial. Cuatro muestras de mamón en almíbar con tratamientos de impregnación seleccionados fueron presentadas en recipientes individuales con códigos numéricos de tres dígitos. Como neutralizantes entre muestras, los evaluadores contaron con agua y galletitas crackers saladas. La intensidad de los atributos se cuantificó en una escala de medición continua de 10 cm, ancladas en los extremos (Shamaila y col., 1992).

El Análisis Descriptivo Cuantitativo (QDA) se lleva a cabo mediante un panel evaluador y un líder organiza las reuniones y dirige el panel. Se compone de tres etapas:

3.7.1.1 Desarrollo de descriptores

Se presentaron las cuatro muestras diferentes, identificadas con números al azar y una planilla del tipo comparativa (Anexo III) para la generación de descriptores. Esta planilla del tipo comparativa ayuda al evaluador a generar los descriptores, que surgen de comparar las muestras entre sí. Se solicitó a los panelistas que analizaran: *apariencia*, *textura manual*, *textura bucal* y *sabor* de las muestras y que registraran en

la planilla los descriptores y, con la finalidad de definir posibles patrones, que escribieran sí el producto les recordaba a otro alimento. Para el análisis de la textura manual se les pidió que presionasen las muestras con el dedo índice y que las cortasen con una cuchara de acero inoxidable. El líder del panel listó en una pizarra los descriptores que surgieron agrupándolos por atributos, se debatieron los mismos y se unificaron conceptos, se consensuaron las definiciones de los descriptores. La etapa de generación de descriptores se llevó a cabo en mesa redonda, en dos sesiones de 45 min.

3.7.1.2 Entrenamiento

Se les entregó a los evaluadores las muestras codificadas, acompañadas de una planilla con la lista descriptores generados, sus definiciones y técnicas de evaluación (Tabla 4.24) y otra con una escala de medición (Anexo III). En la etapa de entrenamiento (3 sesiones de 45-50 min) los evaluadores fueron entrenados en el uso de la escala de medición y pudieron debatir los resultados hasta llegar a un consenso. Cuando fue posible los panelistas recibieron referencias (Tabla 3.5) definidas mediante medidas instrumentales, para identificar los extremos de la escala.

3.7.1.3 Medición

La etapa de medición (2 sesiones de 45-50 min) se realizó, una vez que los evaluadores se han familiarizado con el producto, en cabinas individuales y las muestras fueron presentadas con códigos numéricos diferentes a los usados en la etapa de entrenamiento. Los valores de los atributos obtenidos en esta etapa fueron relacionados con medidas instrumentales de color, firmeza, trabajo de compresión y contenido de sólidos solubles.

Tabla 3.5: Referencias

Atributo	Referencias	Parámetro fisicoquímico determinado
Color <i>Naranja</i>	Mínimo: Mermelada de naranja marca comercial (Noel) Máximo: Mermelada de ciruela marca comercial (Canale)	Mínimo Hue: 71,41±0,79 Máximo Hue: 33,51±0,43
Firmeza	Mínimo: Queso cremoso marca comercial (Tregar) Máximo: Queso criollo marca comercial (Tregar)	Mínimo Fmax: 0,28±0,03 N Máximo Fmax: 2,11±0,43 N
Sabor a Mamón fresco	Mínimo: Pulpa de fruta verde (100% de cáscara verde) Máximo: Pulpa de fruta madura (76-100% de cáscara amarilla)	Mínimo. 6,87±0,63 °Brix Máximo 10,75±1,19 °Brix



Figura 3.6: Sesión de entrenamiento

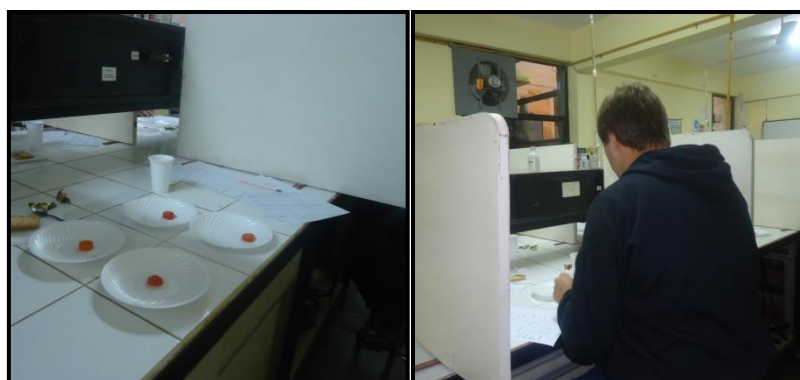


Figura 3.7: Sesión de medición

3.7.2 Análisis de aceptabilidad

Una vez concluido el análisis descriptivo de las cuatro muestras de mamón en almíbar de elaboración propia (con los tratamientos de impregnación seleccionados) se realizó un análisis de aceptabilidad, aplicando un test de ordenamiento por preferencia, con 19 consumidores habituales del producto, utilizando un ordenamiento de 1 (Gusta más) - 4 (Gusta menos). Los panelistas recibieron las cuatro muestras codificadas y se les solicitó que las ordenaran según los atributos: *color*, *textura* y *preferencia global*, asignando el primer orden a la que les gustaba más y el último orden a la que gustaba menos. Así mismo, se les solicitó que hicieran comentarios acerca de la muestra que les gustó más (Anexo III).

En ensayos preliminares, y con la finalidad de analizar cuáles son las características que el consumidor espera del mamón o papaya en almíbar, se estudiaron cuatro marcas comerciales del producto (Tabla 3.6), aplicando una escala hedónica de 9 puntos.

Para el reclutamiento de los evaluadores se realizó un cuestionario (Anexo II) a personas mayores de 21 años tanto hombres como mujeres, en el cual se indagó sobre el consumo de frutas en almíbar en general, con la finalidad de no influenciar sobre el posible panelista y asegurar que es un consumidor del producto.

Tabla 3.6: Composición y detalle de las marcas comerciales de mamón en almíbar

Marca	Ingredientes	Establecimiento elaborador
M1	Mamón, jarabe de glucosa, azúcar, conservador INS 221 (benzoato de sodio), conservador INS 202 (sorbato de potasio), acidulante INS 330, colorante INS 110 (amarelo crepúsculo), saborizante/aromatizante.	Goy Widmer y CIA. Córdoba
M2	Mamón, azúcar, acidulante INS 330, conservante INS 202.	Cooperativa de Productores Yerbateros de Jardín América Ltda. Misiones
M3	Mamón, azúcar, glucosa.	Instituto Línea Cuchilla. Misiones
M4	Mamón, azúcar, regulador de la acidez INS 330, sin colorante, sin conservantes artificiales.	Dulces Otito S.A.I.C. Jujuy

Para este ensayo, se tomaron cuatro muestras de aproximadamente 15 g, una por cada marca comercial de mamón en almíbar, que fueron cortadas y servidas en un

recipiente codificadas con números de tres dígitos elegidos al azar (Figura 3.8). Se optó por esa cantidad de muestra debido a que el producto es muy dulce y puede generar rápidamente saciedad y/o fatiga en el evaluador.



Figura 3.8: Presentación de las muestras

Los atributos a evaluar fueron: *aceptabilidad general*, *textura*, *color* y *sabor*. Cada uno de ellos fue evaluado por separado utilizando una escala hedónica de nueve puntos, cuyos extremos fueron definidos como “Gusta” y “Disgusta”.

Se utilizó agua mineral y galletitas como agentes neutralizantes.

Se trabajó con un panel no entrenado, de consumidores habituales del alimento, 30 de ellos de la provincia de Misiones y 12 de la ciudad de La Plata. Los ensayos se realizaron en recintos a temperatura ambiente, en un área con buena iluminación.

3.8 Análisis sensorial de papaya congelada

3.8.1 Test del triángulo

Con la finalidad de encontrar diferencia entre los métodos de congelación freezer domiciliario (FD) y túnel de congelación (T) se realizó un test del triángulo con muestras congeladas, con un tratamiento de impregnación con calcio previo. Se trabajó con un panel de 24 evaluadores, a cada evaluador se le presentaron tres muestras, ordenadas en forma aleatoria, de las cuales dos fueron congeladas por un método (muestras idénticas) y una por otro método (muestra diferente) y se le solicitó que identificara la muestra diferente. En el Anexo IV se muestra las fichas presentadas al evaluador junto con las muestras.

3.8.2 Análisis de aceptabilidad

Se realizó un test de aceptabilidad utilizando una escala hedónica de nueve puntos. Los evaluadores fueron integrantes la Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales de la UNaM. Si bien los 76 evaluadores participaron de forma voluntaria se los seleccionó con el criterio de que sean mayores de 18 años y consumidores habituales de papaya y helado.

Tres muestras, cilindros de papaya congelada (fresca y con 2 tratamientos de impregnación seleccionados) se presentaron en recipientes individuales codificados con números de tres dígitos elegidos al azar. Las muestras fueron cortadas en 6 porciones iguales (Figura 3.9) y mezcladas ligeramente con 20 g de helado de crema americana. Se les solicitó a los evaluadores que degustaran la combinación pero que centraran su atención en los atributos de la fruta, el helado actuó como un soporte del alimento congelado, en vistas de una posible aplicación.

Los atributos a evaluar fueron: *color*, *textura*, *sabor* y *aceptabilidad general*. Cada uno de ellos fue evaluado por separado utilizando una escala hedónica de nueve puntos, cuyos extremos fueron definidos como “Gusta” y “Disgusta”. Al final de la planilla de evaluación se les solicitó que indicaran la muestra de “*Color más intenso*” y de “*Textura más firme*” y los comentarios que deseen. (Anexo IV). Se utilizó agua mineral como agente neutralizante.

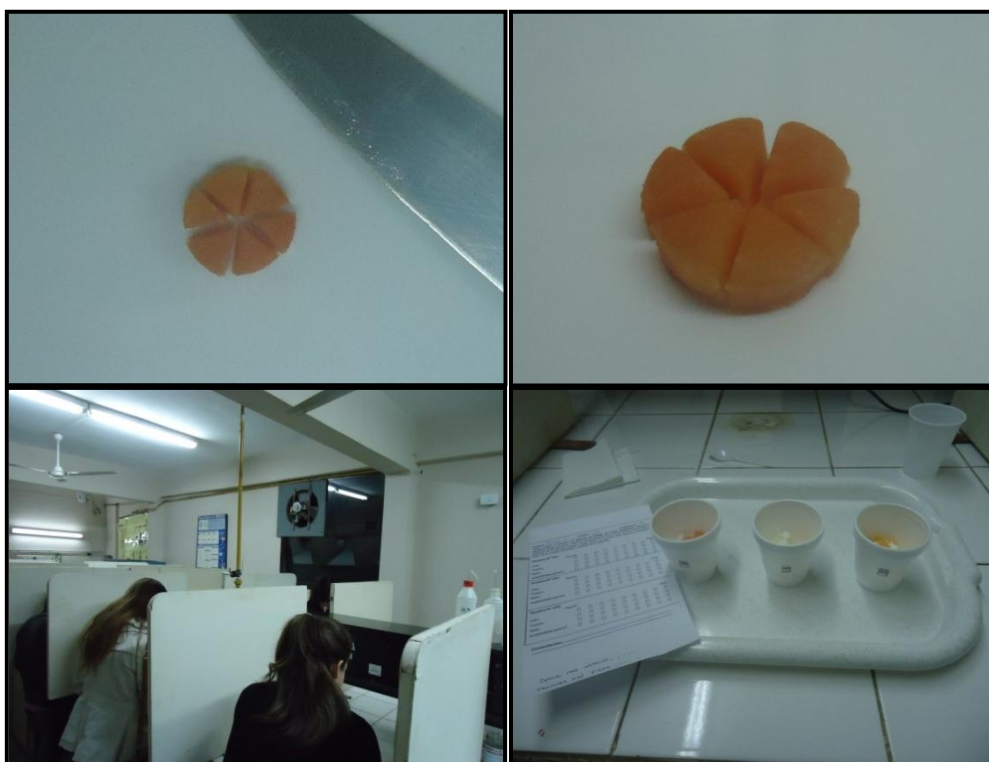


Figura 3.9: Metodología de corte, presentación de muestras y boxes individuales de degustación.

3.9 Análisis estadístico

El análisis estadístico, el diseño experimental y las regresiones no lineales se realizaron utilizando el software Statgraphics Plus 5.1 (Statpoint Technologies, Inc, EEUU) y Matlab 7.8 (R2009a, MathWorks, Inc. USA).

Se aplicaron análisis de varianza (ANOVA). Y cuando los ANOVA mostraron diferencias estadísticas ($p < 0,05$), se llevaron a cabo comparaciones por pares de medias aplicando el test de múltiples rangos de Fisher (LSD).

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SECCIÓN I.

IMPREGNACIÓN CON CALCIO

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SECCIÓN I. IMPREGNACIÓN CON CALCIO

En esta sección se presentan y discuten los resultados de los ensayos de impregnación de cilindros de mamón con sales de calcio. Durante esta etapa se trabajó con un lote de frutas de papaya madura y la impregnación se llevó a cabo en soluciones isotónicas de gluconato y lactato de calcio en distintas condiciones de concentración y temperatura. Con la finalidad de explicar el fenómeno de incorporación de calcio en la matriz vegetal se aplicaron distintos modelos matemáticos y se analizó por medio de medidas instrumentales su efecto sobre características del fruto como el incremento en el contenido del mineral, su microestructura, parámetros mecánicos y color.

4.1.1 Caracterización de la fruta de papaya

Durante los ensayos de impregnación se utilizaron frutas de papaya en grado de madurez 5. En la Tabla 4.1 se presentan las características principales de las frutas utilizadas, los valores representan la media sobre 20 frutas utilizadas durante los tratamientos de impregnación.

Tabla 4.1: Caracterización de las frutas de papaya.

% Humedad (base húmeda)	88,57 ± 1,40
Actividad acuosa (a_w)	0,989 ± 0,003
% Cenizas	0,506 ± 0,124
Calcio (mg/100 g Ff)	18,62 ± 4,06
Sólidos solubles (°Brix)	10,69 ± 1,15

4.1.2 Ganancia de calcio

En fruta fresca de papaya (Ff), el contenido promedio de calcio fue 18,6±4,1 mg/100 g Ff y aumentó considerablemente durante la impregnación, llegando a 70 y 240 mg/100 g Ff en muestras tratadas a 45 °C durante 8 h con 1,5% p/p de gluconato de calcio y lactato, respectivamente. Se obtuvieron resultados similares en un estudio

sobre la impregnación de calcio de cilindros de manzana en solución isotónica de glucosa que contenían una mezcla de lactato de calcio y gluconato de calcio (Anino y col., 2006).

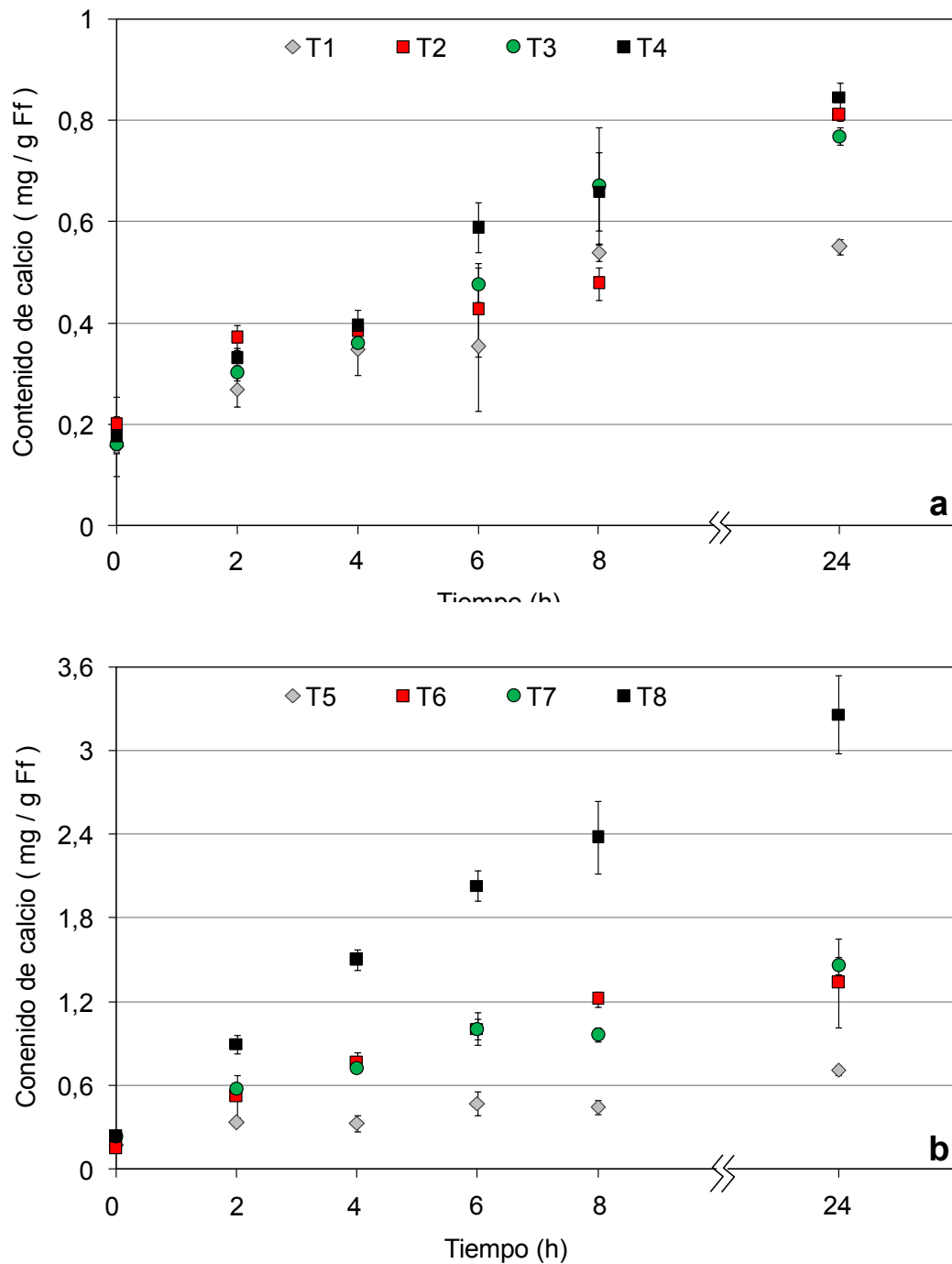


Figura 4.1: Contenido de calcio en frutas de papaya durante los tratamientos de impregnación con (a) gluconato de calcio (T1-T4) y (b) con lactato de calcio (T5-T8). Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

La Figura 4.1a muestra el aumento en el contenido de calcio en las muestras tratadas con soluciones de gluconato de calcio. Los resultados mostraron que ni la concentración, ni la temperatura afectan significativamente la absorción de calcio (Tabla 4.1) cuando el gluconato de calcio se utilizó como fuente mineral. Por el contrario, en las muestras de papaya tratadas con soluciones de lactato de calcio, la absorción de calcio fue significativamente afectada tanto por la concentración de sal, como por la temperatura ($p < 0,05$), (Figura 4.1b y Tabla 4.1). Además, se observó una interacción positiva entre la temperatura y concentración de sal. En todos los tratamientos, el contenido de calcio en la fruta aumentó con el tiempo de impregnación.

Tabla 4.1: Comparación múltiple de valores medios de contenido de calcio a cada tiempo de tratamiento con gluconato de calcio (T1-T4) o lactato de calcio (T5-T8). Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

Tratamiento	Tiempo (h)					
	0	2	4	6	8	24
T1	a	a	a	a	a	a
T2	a	b	a	ab	a	bc
T3	a	a	a	ab	a	b
T4	a	ab	a	b	a	c
T5	d	d	d	d	d	d
T6	de	e	e	e	e	e
T7	e	e	e	e	e	e
T8	e	f	f	f	f	f

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas de acuerdo a un test LSD ($p < 0,05$).

Los tratamientos con gluconato de calcio muestran que a 24 h de impregnación (Figura 4.1a y Tabla 4.21) el contenido de calcio de papaya fue significativamente menor ($p < 0,05$), con el tratamiento T1, que el contenido de calcio con otros tratamientos. Por el contrario, la impregnación de calcio en muestras de papaya fue notoriamente afectada por la concentración y la temperatura cuando se utilizó lactato de calcio como fuente mineral, en los tratamientos de 24 h de impregnación (Figura 4.1b y Tabla 4.1). La incorporación de calcio fue más alta a través del tratamiento T8 (1,5% p/p y 45 °C). Otros investigadores informaron que la incorporación de calcio y la textura de papaya se vieron afectados por la temperatura, la concentración de cloruro de calcio y el tiempo de tratamiento (Perez-Lopez y col., 2002).

4.1.3 Modelado matemático

Los datos experimentales de incremento de calcio durante los tratamientos de impregnación (T1-T8) fueron ajustados por medio de regresiones no lineales a dos soluciones analíticas de la segunda ley de Fick para un cilindro finito: a) sin resistencia externa a la transferencia de masa y b) con resistencia externa a la transferencia de masa. Asimismo se analizó el ajuste de los datos experimentales mediante tres modelos empíricos (Peleg, Zugarramurdi y Lupín, y Weibull).

4.1.3.1 Concentración de equilibrio

Las curvas descritas por las soluciones analíticas de la segunda ley de Fick tienden a un valor constante cuando se representan los valores de concentración de la sustancia que difunde en función del tiempo, es decir que el sistema tiende a las condiciones de equilibrio mientras avanza el tiempo (Figuras 4.2 y 4.3). Cuando se emplearon los valores de concentración de la solución de impregnación como concentraciones de equilibrio para ajustar los datos experimentales, los resultados no fueron satisfactorios ($0,34 \leq R^2 \leq 0,84$), mientras que cuando se emplearon los valores de contenido de calcio en la fruta a las 24 h de tratamiento la bondad del ajuste se incrementó ($0,80 \leq R^2 \leq 0,98$). Numerosos autores han empleado la ecuación de Azuara para estimar la concentración en condiciones de equilibrio (Sareban y Abbasi Souraki, 2016; Singh y col., 2007; Corzo y Bracho, 2006). En la Tabla 4.2 se observan los valores de contenido de calcio medidos a las 24 h de tratamiento de impregnación y los valores predichos por la ecuación publicada por Azuara y col. (1992). En la misma tabla se presentan el parámetro estadístico R^2 correspondiente al ajuste de la ecuación analítica con los datos experimentales de contenido de calcio. Dichos valores son similares, por lo que podría esperarse que a las 24 h de tratamiento de impregnación el sistema se encuentre cercano a las condiciones de equilibrio. Estos resultados justificarían la aplicación de los datos experimentales de contenido de calcio de las frutas de papaya con 24 horas de tratamiento de impregnación como concentración de equilibrio en el modelado matemático de la migración del mineral.

Tabla 4.2: Contenido de calcio en la fruta a 24 h de tratamiento, valores experimentales y predichos por el modelo de Azuara.

Tratamiento	C_e (mg/100g Ff) (Experimental)	C_e (mg/100g Ff) (Azuara)	R^2
T1	55,14	58,82	0,9732
T2	81,17	88,50	0,9124
T3	76,93	85,03	0,9510
T4	84,69	93,11	0,9590
T5	71,29	77,16	0,9413
T6	133,63	144,57	0,9767
T7	146,25	159,29	0,9541
T8	325,91	372,30	0,9343

4.1.3.2 Modelos teóricos de ganancia de calcio

En vistas de que no es posible asegurar que la agitación en la solución de impregnación es suficiente para lograr que la difusión del calcio en el sistema (cilindro de fruta-solución de impregnación) esté controlada por la resistencia interna, el modelado matemático teórico de la migración de calcio se plantea mediante dos modelos de difusión:

- Con concentración constante en el borde (resistencia externa despreciable)
- Con condiciones de flujo en el borde (resistencia externa no despreciable).

4.1.3.2.1 Cilindro finito con concentración constante en el borde o sin resistencia externa a la transferencia de masa.

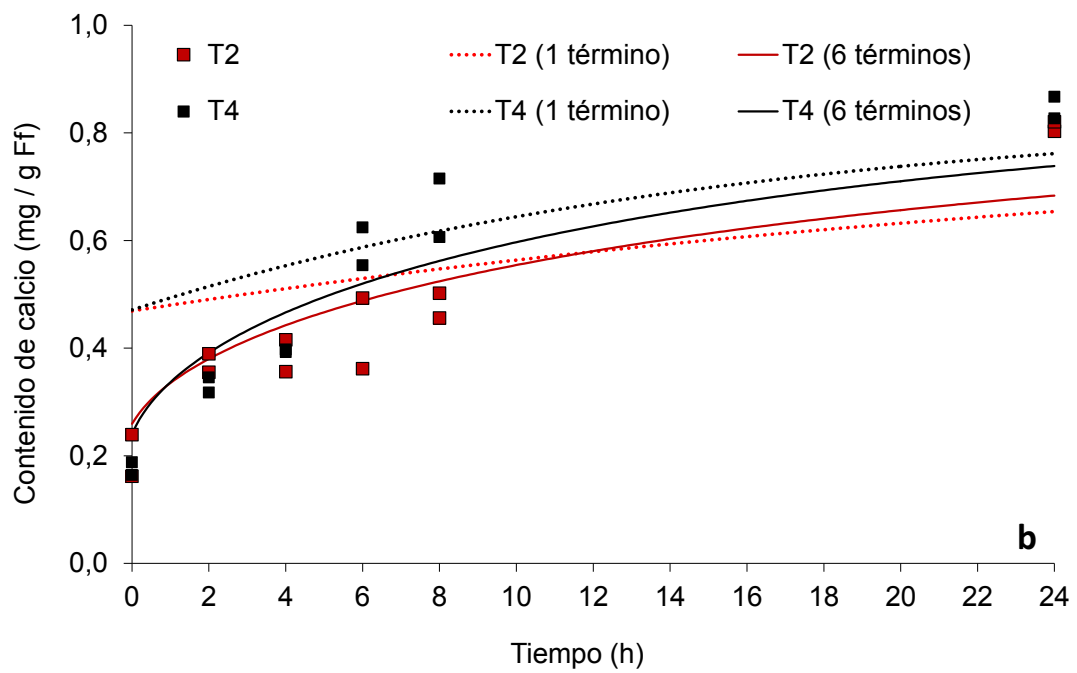
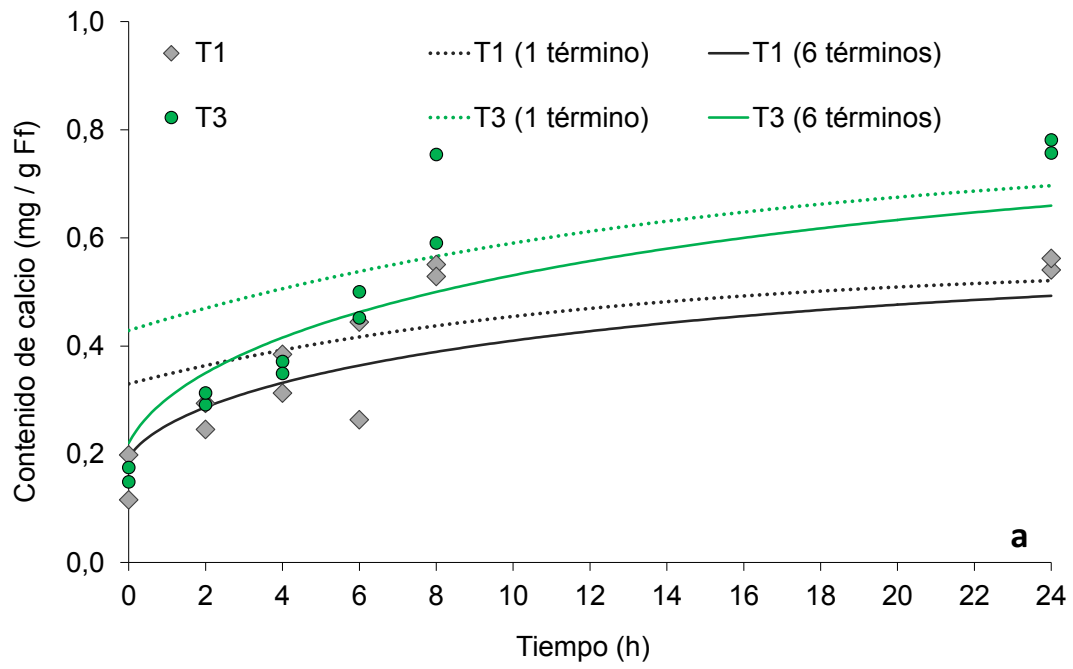
En la Tabla 4.3 se presentan los coeficientes de difusión (D_{ef}), y los parámetros estadísticos R^2 y el error cuadrado medio ($RMSE$) obtenidos por ajuste de la solución analítica de la segunda ley de Fick para un cilindro finito con concentración constante en el borde o sin resistencia externa a la transferencia de masa (ecuación 3.15). Cuando se realizó el ajuste de los datos experimentales con la ecuación 3.15, tomando un solo término de cada sumatoria los parámetros de ajustes no resultaron apropiados, cuando se utilizó dos a seis términos de la sumatoria la bondad del ajuste mejoró notablemente (Tabla 4.3 y Figuras 4.2). El ajuste no resultó satisfactorio en las primeras horas del ensayo en ningún caso.

Tabla 4.3: Parámetros de ajuste de la solución de Crank para cilindro finito con concentración constante en el borde, utilizando uno y seis términos de cada sumatoria.

Tratamiento	$D_{ef} 10^{10}$ (m ² /s)	R^2	$RSME$	$D_{ef} 10^{10}$ (m ² /s)	R^2	$RSME$
	1 término de la sumatoria			6 términos de la sumatoria		
T1	1,8521	0,5030	0,2451	1,2878	0,6456	0,2068
T2	0,7209	0,3735	0,233	0,9837	0,8118	0,1276
T3	1,4374	0,4966	0,2363	1,1155	0,7572	0,164
T4	0,9317	0,4001	0,2289	1,2134	0,8359	0,1279
T5	0,9541	0,4624	0,2182	1,2108	0,8297	0,1226
T6	2,1551	0,5922	0,2075	1,4086	0,6764	0,1848
T7	2,0535	0,4814	0,2081	1,4793	0,9153	0,0841
T8	2,1246	0,4944	0,2178	1,6021	0,8934	0,1000

En los ensayos de impregnación con lactato de calcio (T5 a T8) se observó un aumento del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura y la concentración de la solución. Los coeficientes de difusión calculados resultaron del orden de 10^{-10} m²/s.

Otros autores han determinado valores de coeficientes de difusión efectivo de sales en tejidos vegetales del mismo orden de magnitud que los calculados en este trabajo. Silva y col. (2014a) estimaron coeficientes de difusión efectivo del lactato de calcio durante la deshidratación osmótica de placas de ananá, entre $0,49 \cdot 10^{-10}$ – $1,63 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Asimismo, Abbasi Souraki y col. (2012) estimaron coeficientes de difusión efectivo de cloruro de sodio ($1,13 \cdot 10^{-10}$ – $1,67 \cdot 10^{-10}$ m²/s) en cilindros de chaucha. Kusnadi y Sastry (2012) determinaron coeficientes de difusión de cloruro de sodio en castañas de agua (*Trapa natans*) enlatadas de $2,97 \cdot 10^{-10}$, $6,80 \cdot 10^{-10}$ y $11,8 \cdot 10^{-10}$ m²/s a 25, 50 y 80 °C respectivamente.



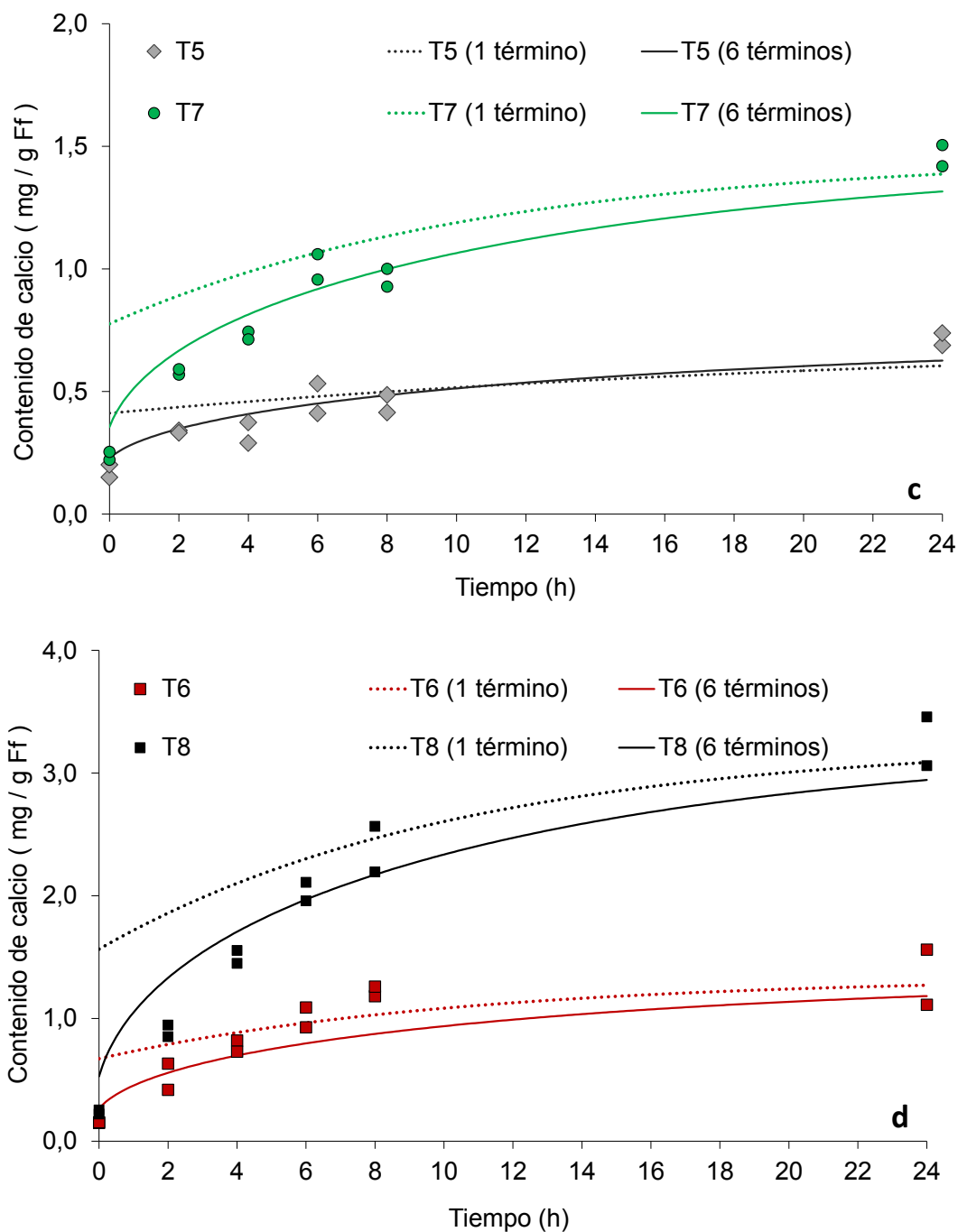


Figura 4.2: Contenido de calcio en función del tiempo, experimental (símbolos) y predicho (líneas) con 1 y 6 términos de la solución de Crank para cilindro finito con concentración constante en el borde en los tratamientos con gluconato de calcio (a, b) y con lactato de calcio (c, d). Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

4.1.3.2.2 Cilindro finito con resistencia externa a la transferencia de masa.

Para resolver la solución de Crank para un cilindro finito con resistencia externa a la transferencia de masa, es necesario conocer el coeficiente de transferencia de masa (k_c) del sistema, lo que permite calcular el números de Biot de masa (Bi) correspondiente y seleccionar las raíces de las funciones características y de Bessel adecuadas. Para conocer el orden de magnitud de k_c , se realizó una primera estimación por medio de un ajuste de los datos experimentales tomando el primer término de cada sumatoria de la solución para un cilindro finito con resistencia externa a la transferencia de masa (Ecuación 3.21). En la Tabla 4.4 se presentan los coeficientes de difusión, los parámetros de ajuste (A , β_p y β_c), el parámetro R^2 y el error cuadrado medio ($RMSE$). Los valores de las raíces β_c y β_p fueron obtenidos por medio del ajuste y los coeficientes de transferencia de masa (k_c) fueron calculados (teniendo en cuenta la longitud característica de la placa (h) y el cilindro infinito (R) que conforman el cilindro de papaya) con la ecuación la ecuación de Bessel ($\beta_c \frac{J_1(\beta)}{J_0(\beta)} = Bi_m$) y la ecuación característica ($\beta_p \tan \beta_p = Bi_m$), respectivamente. Los valores medios de k_c obtenidos por medio de la ecuación de Bessel fueron $2,39 \cdot 10^{-7}$ y $2,53 \cdot 10^{-7}$ m/s. y los obtenidos por medio de la ecuación característica fueron $2,17 \cdot 10^{-7}$ y $2,30 \cdot 10^{-7}$ m/s para los medios de impregnación de gluconato y lactato de calcio respectivamente.

Tabla 4.4: Coeficientes de difusión y parámetros de ajuste de la solución de Crank para un cilindro finito con resistencia externa a la transferencia de masa.

Tratamiento	A	β_p	β_c	$D_{ef} \cdot 10^{10}$ (m^2/s)	R^2	$RMSE$
T1	1,0379	0,9995	1,9999	9,0197	0,7970	0,1565
T2	0,9671	1,0065	2,0015	4,1686	0,9009	0,0926
T3	1,0605	1,0012	2,0003	7,4297	0,9019	0,1042
T4	1,0434	0,9998	2,0000	7,1858	0,9533	0,0682
T5	0,9636	1,0038	2,0008	5,0606	0,8893	0,0989
T6	1,0387	0,9990	1,9998	10,6960	0,8949	0,1053
T7	0,9765	0,9997	1,9999	6,4272	0,9628	0,0557
T8	1,0331	0,9997	1,9999	7,3233	0,9775	0,0459

El número de Biot para placa plana (Bip) resultó próximo a 2 mientras que el Bic resultó del orden de 6. Con estos números de Biot se tomaron las raíces de las ecuaciones característica y de Bessel de tablas y se volvieron a ajustar los datos a la ecuación 3.28 (Tabla 4.5) con uno y hasta seis términos de cada sumatoria, siendo en este caso D_{ef} y k_c los nuevos parámetros de ajuste.

Tabla 4.5: Parámetros de ajuste de la solución de Crank para un cilindro finito con resistencia externa a la transferencia de masa, utilizando uno y seis términos de cada sumatoria.

Tratamiento	$D_{ef} 10^{10}$ (m^2/s)	R^2	$RSME$	$D_{ef} 10^{10}$ (m^2/s)	R^2	$RSME$
	1 término de la sumatoria			6 términos de la sumatoria		
T1	8,0111	0,7970	0,1566	8,0044	0,797	0,1565
T2	3,7444	0,9010	0,0925	3,7408	0,901	0,0925
T3	6,6086	0,9020	0,1042	6,6028	0,9019	0,1043
T4	6,3808	0,9533	0,0681	6,3808	0,9532	0,0682
T5	4,5211	0,8892	0,0989	4,5211	0,8893	0,0988
T6	9,4833	0,8949	0,1053	9,4803	0,8948	0,1053
T7	5,7069	0,9629	0,0557	5,7028	0,9629	0,0556
T8	6,5036	0,9775	0,0459	6,4978	0,9775	0,0460

En la tabla 4.5 puede observarse que el aumento del número de términos de las sumatorias no afectó el ajuste (los parámetros de ajuste no varían significativamente). Las mejores predicciones se obtienen en los tratamientos de impregnación a 45 °C (T3, T4, T7 y T8). En los tratamientos con lactato de calcio (T5 a T8) puede observarse influencia de la concentración de la solución de impregnación sobre los coeficientes de difusión (D_{ef}). La solución para un cilindro finito con resistencia externa a la transferencia de masa explica con mayor precisión la variación del contenido de calcio del cilindro de papaya, durante el proceso de impregnación, que la solución para cilindro finito sin resistencia externa a la transferencia de masa (mayores valores de R^2 y menores valores de error $RSME$).

Los valores de k_c obtenidos utilizando el primer términos de cada serie presentaron valores medios de $3,46 \cdot 10^{-7}$ y $3,48 \cdot 10^{-7}$ m/s para los ensayos con gluconato y lactato de calcio respectivamente. Los valores hallados de D_{ef} para la difusión del gluconato y del lactato de calcio en el tejido de papaya resultaron similares a los medidos en soluciones acuosas de dichas sales. Ribeiro y col. (2011) midieron valores de difusividad entre $5,9\text{-}8,4 \cdot 10^{-10}$ m²/s en soluciones de gluconato de calcio de

0,001-0,05 mol/dm³. Valente y col. (2011) midieron valores de difusividad entre 6,2-6,3 10⁻¹⁰ m²/s para soluciones de lactato de calcio de 0,001-0,05 mol/dm³. Las concentraciones de las soluciones de impregnación utilizadas en el presente trabajo de tesis fueron 0,012 y 0,035 mol/dm³ de gluconato de calcio y 0,016 y 0,049 mol/dm³ de lactato de calcio respectivamente.

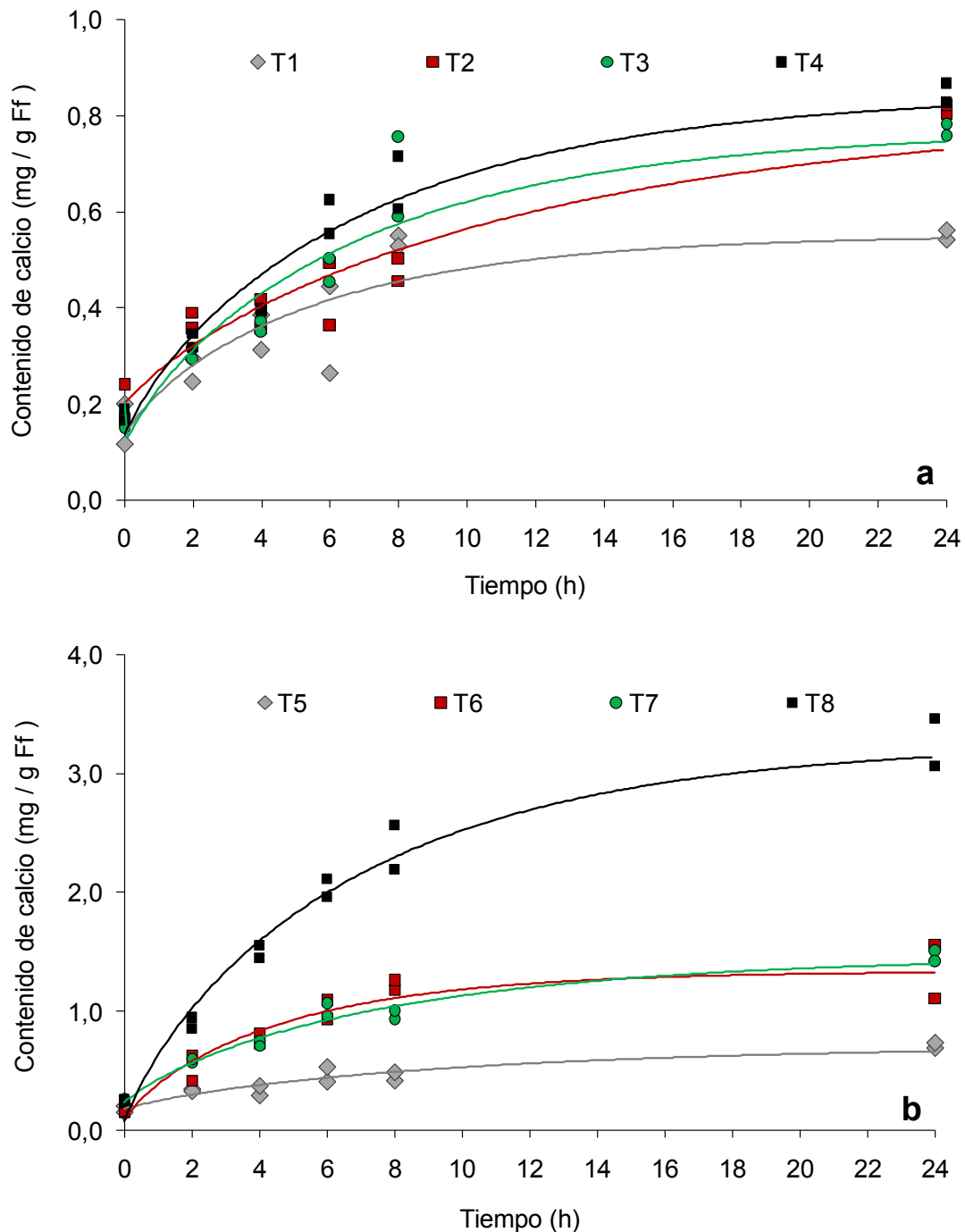


Figura 4.3: Contenido de calcio en función del tiempo, experimental (símbolos) y predicho (líneas) en los tratamientos con gluconato de calcio (a) y con lactato de calcio (b). Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

4.1.3.2.3 Simulación del perfil de concentración

Como puede observarse en las ecuaciones 3.11, 3.13, 3.17 y 3.19, el cálculo de la concentración local del contenido de calcio resulta excesivamente laborioso. Determinar la concentración local experimentalmente resulta complicado debido al pequeño espesor de las muestras. Para estimar la distribución espacial del contenido de calcio resulta útil el cálculo numérico, en este sentido se dispone de software comerciales de simulación de procesos de ingeniería como el Comsol, que aplican el método de elementos finitos.

Con la finalidad de conocer el comportamiento de las distribución local del calcio en el cilindro de papaya durante el proceso de impregnación con condiciones de flujo convectivo en el borde, se simuló en Comsol la evolución de la transferencia del calcio al cilindro de papaya, se trabajó con medio cilindro de papaya (3D) para simplificar el problema y apreciar más claramente su evolución. El mismo fue mallado con 20042 elementos tetraédricos (Figura 4.4) utilizando los valores de k_c y D_{ef} obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a la solución analítica de Crank para cilindro finito con condiciones de flujo convectivo en el borde (Tabla 4.6).

La solución se obtuvo en 239,69 segundos mediante una notebook (Bangho, Argentina) con procesador Intel Celeron de 1.10 GHz y 4 GB de RAM.

La distribución local de la concentración de calcio fue similar en todos los casos estudiados (T1-T8), en la Figura 4.4 se ilustra un perfil de concentraciones típico donde la escala de colores muestra el incremento del contenido de calcio en concentración adimensional (C_{adim}).

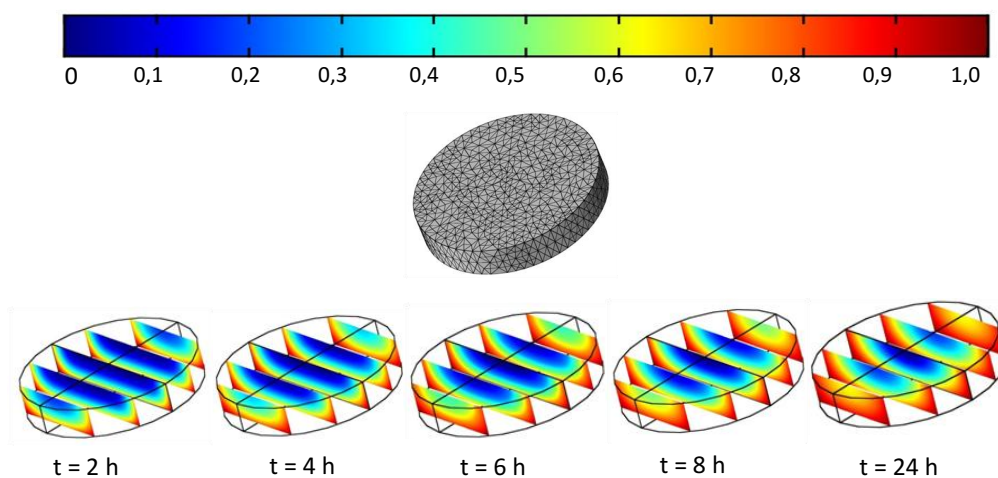


Figura 4.4: Mallado y evolución en el tiempo de la distribución de calcio en medio cilindro de papaya.

En la Figura 4.5 se presentan los resultados de la solución numérica obtenida mediante el software Comsol, los resultados experimentales y la solución analítica para los ensayos T3, T4, T7 y T8.

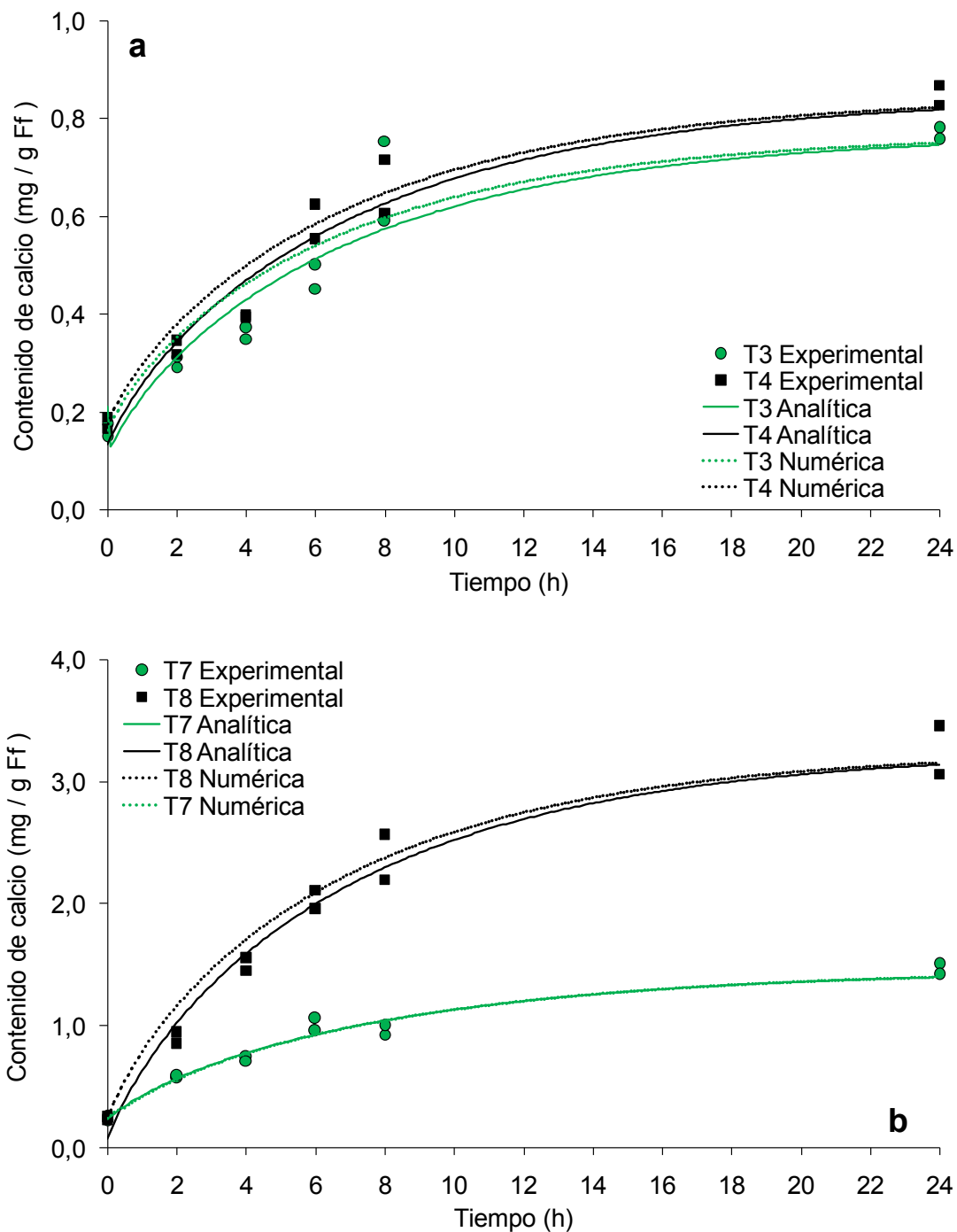


Figura 4.5: Contenido de calcio en función del tiempo experimental (figuras), analítica (líneas continuas) y numérica (líneas punteadas) en los tratamientos con gluconato de calcio T3 y T4 (a) y con lactato de calcio T7 y T8 (b).

4.1.3.3 Modelos empíricos de ganancia de calcio

En cuanto a las ecuaciones empíricas muchos autores han utilizado las ecuaciones de Peleg y de Zugarramurdi y Lupín para explicar la transferencia de sales en matrices de alimentos.

En la Tabla 4.6 puede observarse que los parámetros de bondad del ajuste fueron similares para los diferentes modelos empíricos empleados en este estudio.

Tabla 4.6: Parámetros de ajuste de los modelos experimentales analizados.

Tratamiento	R^2	$RMSE$	R^2	$RSME$	R^2	$RSME$
	Peleg		Zugarramurdi y Lupín		Weibull	
T1	0,7450	0,0714	0,8239	0,0644	0,8350	0,1646
T2	0,9472	0,0447	0,9079	0,0596	0,9146	0,0980
T3	0,8737	0,0768	0,9145	0,0651	0,9146	0,1118
T4	0,9388	0,0574	0,9594	0,0473	0,9599	0,0735
T5	0,9151	0,0500	0,9035	0,0549	0,9070	0,1049
T6	0,8866	0,1473	0,9187	0,1258	0,9188	0,1114
T7	0,9756	0,0656	0,9699	0,0694	0,9704	0,0592
T8	0,9780	0,1612	0,9807	0,1440	0,9806	0,0500

Los resultados del ajuste al modelo de Peleg (Ec. 3.23) se muestran en la Tabla 4.7. En el modelo de Peleg, $1/k_1$ representa la velocidad inicial de impregnación o de transferencia de calcio, y $1/k_2$ la concentración a tiempos tendiendo a infinito. Si comparamos los ensayos a igual temperatura (por ejemplo T1 y T2), se observa que los valores de $1/k_2$ aumentan cuando aumenta la concentración de la solución, indicando una concentración final mayor cuando la concentración de calcio en el medio de impregnación fue mayor. Al comparar los ensayos de igual concentración y distinta temperatura (por ejemplo T1 y T3) se observó que a mayor temperatura la constante k_1 es significativamente menor, es decir fue mayor la velocidad inicial de impregnación en los ensayos a 45 °C.

Tabla 4.7: Parámetros de ajuste de la ecuación de Peleg.

Tratamiento	k_1 (h g/mg)	k_2 (g/mg)	R^2	RMSE
T1	23,3313	2,0322	0,7450	0,0714
T2	25,1671	0,7063	0,9472	0,0447
T3	16,1372	1,1304	0,8737	0,0768
T4	13,1552	1,0486	0,9388	0,0574
T5	25,5740	1,0444	0,9151	0,0500
T6	3,8990	0,6998	0,8866	0,1473
T7	5,1055	0,6107	0,9756	0,0656
T8	2,0284	0,2410	0,9780	0,1612

Estos resultados indican una dependencia de los parámetros del modelo de Peleg con la temperatura y la concentración del medio de impregnación.

Mediante regresión múltiple se obtuvieron las siguientes expresiones para los parámetros del modelo de Peleg (k_1 y k_2), en función de las concentraciones de sal de calcio y de la temperatura de la solución de impregnación, para cada sal de calcio estudiada.

Gluconato de calcio:

$$k_1 = 44,0283 - 0,5731C_{im} - 0,6402T_{im} \quad (3.37)$$

$$k_2 = 2,6326 - 0,7039C_{im} - 0,0187T_{im} \quad (3.38)$$

Lactato de calcio:

$$k_1 = 49,4517 - 12,3760C_{im} - 0,7446T_{im} \quad (3.39)$$

$$k_2 = 2,1218 - 0,3572C_{im} - 0,0298T_{im} \quad (3.40)$$

Con estas ecuaciones se puede plantear un modelo de Peleg generalizado, para determinar el contenido de calcio en las muestras de papaya, bajo el rango de concentración de calcio y de temperatura de la solución de impregnación estudiadas, para ambos medios de impregnación, gluconato y lactato de calcio, ecuaciones 3.41 y 3.42 respectivamente:

$$C = C_0 + \frac{t}{(44,0283 - 0,5731C_{im} - 0,6402T_{im}) + (2,6326 - 0,7039C_{im} - 0,0187T_{im})t} \quad (3.41)$$

$$C = C_0 + \frac{t}{(49,4517 - 12,3760C_{im} - 0,7446T_{im}) + (2,1218 - 0,3572C_{im} - 0,0298T_{im})t} \quad (3.42)$$

donde:

t es el tiempo (h).

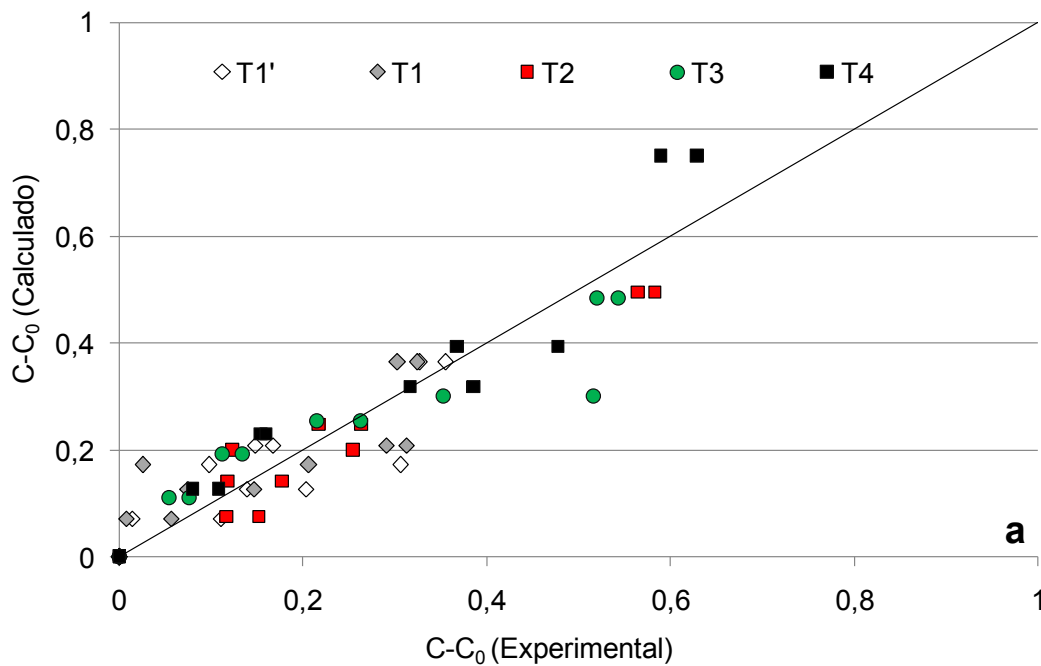
C es el contenido de calcio (mg/g) a tiempo t (h).

C_0 es el contenido de calcio (mg/g) a tiempo $t=0$ (h).

C_{im} es la concentración de calcio en la solución de impregnación (% p/p).

T_{im} es la temperatura de la solución de impregnación (°C).

En las Figuras 4.6 se muestran los valores predichos por las ecuaciones 3.41 y 3.42 frente a los valores medidos experimentalmente de la ganancia de calcio ($C - C_0$), en los mismos T1" y T5" son repeticiones de los ensayos T1 y T5.



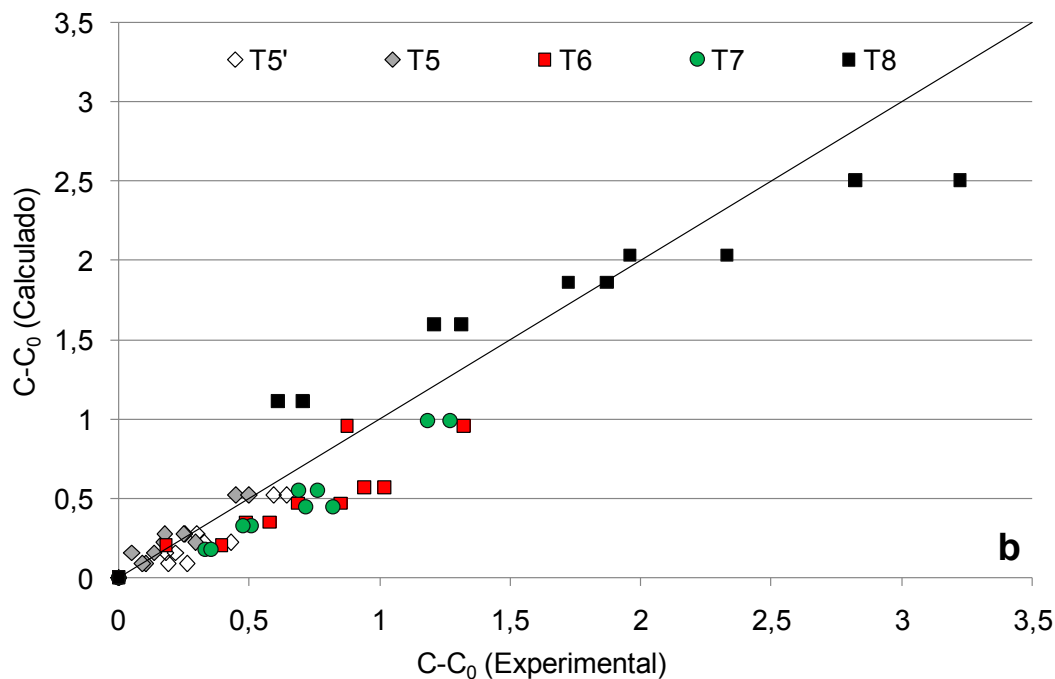


Figura 4.6: Valores predichos vs experimentales de ganancia de calcio en ensayos con gluconato de calcio (a) y lactato de calcio (b). Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

El ajuste a la ecuación de Zugarramurdi y Lupín se muestra en la Tabla 4.8, puede observarse que la constante de velocidad específica k_{zL} se mantiene constante en los ensayos con gluconato y lactato a 45°C, mientras que no presentó una tendencia clara en los ensayos a 30°C.

Tabla 4.8: Parámetros de ajuste de la ecuación de Zugarramurdi y Lupín.

Tratamiento	k_{zL} (1/h)	R^2	RSME
T1	0,1796	0,8239	0,0644
T2	0,0926	0,9079	0,0596
T3	0,1433	0,9145	0,0651
T4	0,1410	0,9594	0,0473
T5	0,1124	0,9035	0,0549
T6	0,2134	0,9187	0,1258
T7	0,1384	0,9699	0,0694
T8	0,1457	0,9807	0,1440

Al realizar el ajuste con el modelo de Weibull (Ec. 3.25) podemos observar que la bondad del ajuste resultó similar, es decir que los datos experimentales se pueden describir con este tipo de función exponencial (Tabla 4.9), en el que intervienen el factor de forma (α) que está relacionado con la rapidez en que la función llega a un valor asintótico constante y el factor de escala (β) que afecta la variable tiempo de la función. El factor de forma resultó levemente mayor en los ensayos realizados con lactato de calcio (T5-T8) que en los de gluconato de calcio (T1-T4), mientras que el factor de escala no presentó una tendencia definida.

Tabla 4.9: Coeficiente de difusión y parámetros de ajuste de la ecuación de Weibull.

Tratamiento	β	α	R^2	$RMSE$
T1	0,8803	0,1584	0,8350	0,1646
T2	1,6039	0,1487	0,9146	0,0980
T3	1,0480	0,1544	0,9146	0,1118
T4	1,2232	0,1727	0,9599	0,0735
T5	1,6317	0,1837	0,9070	0,1049
T6	0,8046	0,1719	0,9188	0,1114
T7	1,5656	0,2168	0,9704	0,0592
T8	1,2979	0,1892	0,9806	0,0500

4.1.4 Propiedades mecánicas

Los cambios en la firmeza de las muestras de papaya después de los diferentes ensayos de impregnación se muestran en la Figura 4.7, donde F_{max}^0 y F_{max} son la fuerza máxima de punción de fruta fresca y fruta tratada, respectivamente. El parámetro de textura se reporta como la fuerza relativa F_{max}/F_{max}^0 adimensional, a fin de evitar la variabilidad de la firmeza del tejido que se encuentra entre diferentes frutos de papaya fresca, que estaban en el rango de 0,25 hasta 0,83 N. La variabilidad de esos valores se debió principalmente a la variabilidad entre frutas, ya que el coeficiente de variación para este parámetro de textura era siempre menor que 17% dentro de la misma fruta. Una considerable variabilidad en las propiedades mecánicas de las materias primas también se observó en los estudios con manzanas, guayabas y calabazas, respectivamente (Lewicki y Lukaszuk, 2000; Pereira y col., 2004 y Mayor y col., 2007). La firmeza de la fruta fue afectada significativamente ($p < 0,05$) por la fuente del mineral, lactato de calcio o gluconato (Figura 4.7). Se midieron valores más altos de contenido de calcio y firmeza de los tejidos cuando se usó lactato de calcio.

El aumento de temperatura de tratamiento de 30 a 45 °C no tuvo efecto significativo en la firmeza de papaya ($p > 0,05$) cuando se aplicó gluconato de calcio. En cambio, el aumento de temperatura tuvo un efecto positivo en la firmeza de los tejidos de fruta cuando la concentración de solución de lactato de calcio fue 0,5%, pero no afectó a la firmeza del tejido con 1,5% p/p (Figura 4.7 a y b). La firmeza de los tejidos aumentó con la concentración de la solución a 30 °C (T5 y T6), pero no a 45 °C (T7 y T8). En términos generales, se observó un incremento en la firmeza de tejido de la fruta debido a la impregnación de calcio en todos los tratamientos.

Analizando estos resultados se encuentra una correlación lineal significativa ($R \geq 0,85$) entre la firmeza y la incorporación de calcio se registró para los tratamientos con lactato de calcio (T5, T6 y T7), mientras que en los tratamientos con gluconato de calcio no se encontró relación significativa ($R < 0,80$), exceptuando el ensayo de T4.

También se observó que la firmeza relativa F_{max} / F_{max}^0 aumentó de 1 a 5 cuando la ganancia de calcio ΔC aumentó de 0 a 70 mg/100 g Ff, pero la firmeza de la fruta se mantuvo en valores de $F_{max} / F_{max}^0 \approx 5$ cuando los valores ΔC aumentaron 70 a 200 mg/100 g Ff.

Es sabido que la unión de la pectina presente en la fruta con iones calcio proporciona una estructura más rígida en la lámina media de la pared celular (Bartolome y Hoff, 1972). El continuo aumento en el contenido de calcio sin afectar la firmeza de la fruta podría ser debido a la difusión molecular del mineral en el alimento sólido, sin formación de enlaces de calcio-pectina en el tejido vegetal, un mecanismo que se ve favorecido por temperaturas más altas y por el aumento de las concentraciones de calcio en la solución de impregnación.

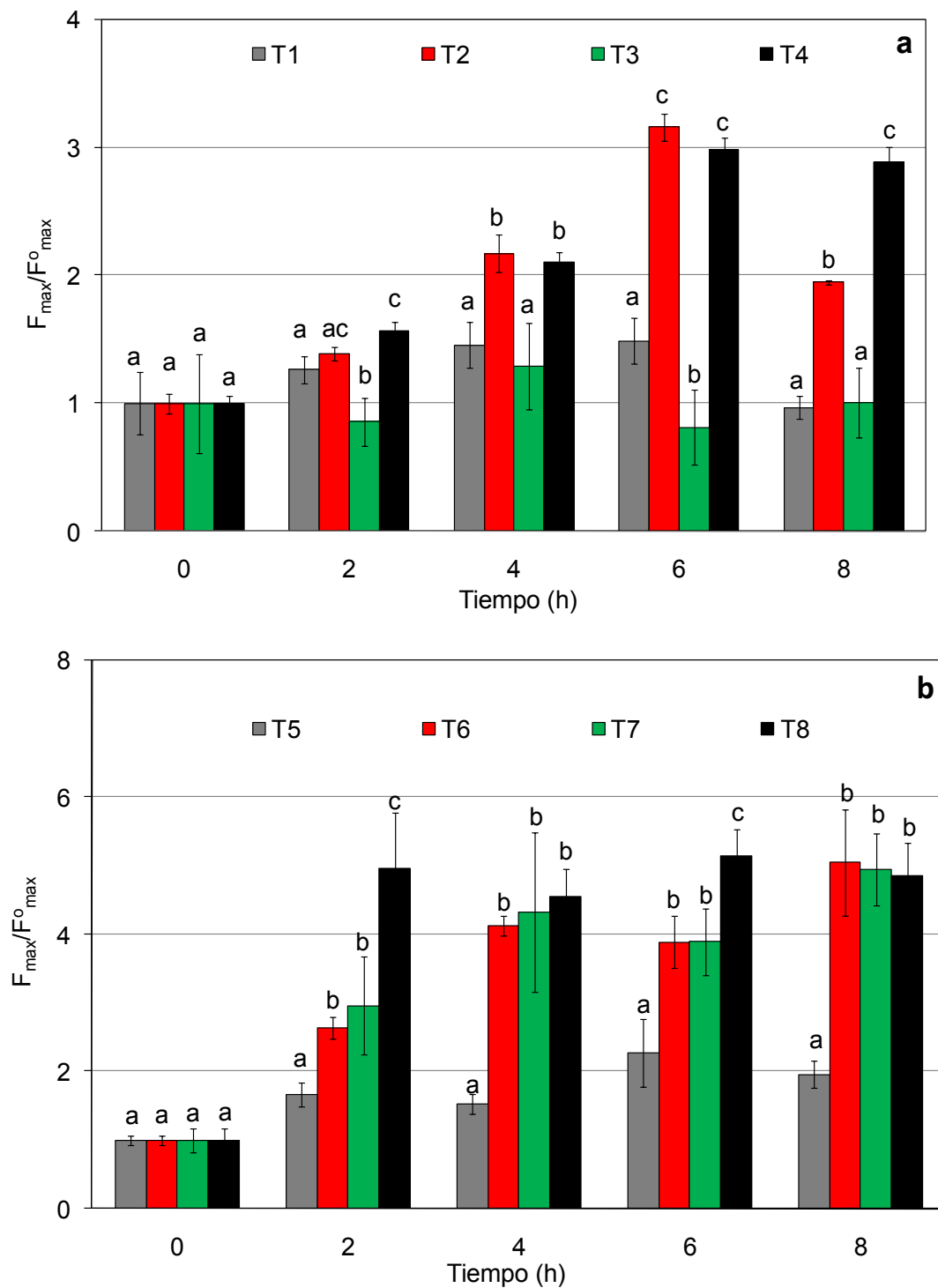


Figure 4.7: Firmeza relativa de papaya durante la impregnación con (a) gluconato de calcio (T1-T4) y (b) lactato de calcio (T5-T8). Letras diferentes indican diferencia significativa ($p < 0,05$) entre tratamientos a cada tiempo. Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

Para evaluar el efecto beneficioso de la adición de calcio en la integridad del fruto, se analizaron en forma conjunta los valores de pérdida de masa ΔW % y la

firmeza relativa F_{max}/F_{max}^0 de cilindros de papaya impregnados en una solución de sacarosa isotónica a 45 °C con la adición de lactato de calcio (1,5% p/p), tomando como control muestras tratadas en solución de sacarosa isotónica sin el agregado de calcio. La adición de lactato de calcio a la solución isotónica aumentó la firmeza de la fruta y limitó la pérdida de masa durante la impregnación (Tabla 4.10). Después de un tratamiento de 8 horas en la solución sin calcio, el tejido de la fruta se vuelve menos resistente a la punción (F_{max} disminuyó a 82% del valor inicial), lo que confirma que el incremento en los valores de F_{max} se puede atribuir al incremento de calcio en el tejido de la fruta (con 8 h en solución con el calcio, F_{max} aumentó aproximadamente un 500% del valor de las frutas frescas).

Tabla 4.10: Firmeza relativa (F_{max}/F_{max}^0) y pérdida de masa (ΔW) de cilindros de papaya durante la impregnación en soluciones isotónicas a 45°C, con y sin la adición de calcio.

Tiempo (h)	F_{max}/F_{max}^0		$\Delta W\%$	
	T8	Control	T8	Control
0	1,00±0,18	1,00±0,06	0	0
2	4,96±0,82	0,96±0,02	0,68	4,54
4	4,55±0,41	0,69±0,05	2,63	8,43
6	5,15±0,38	0,86±0,08	2,30	12,16
8	4,86±0,48	0,82±0,04	0,12	16,18

F_{max}/F_{max}^0 = Firmeza relativa

La pérdida de masa observada en el tratamiento sin calcio podría deberse a la separación de pequeñas partículas sólidas como resultado de la agitación del medio y, en menor proporción a la pérdida por lixiviación de los componentes sólidos exceptuando la sacarosa. La absorción de calcio por el tejido parece proporcionar una mayor resistencia a la fricción, evitando la ruptura y pérdida de masa. El contenido de humedad (g de agua / 100 g de materia) cambió sólo el 2% (90,2 a 88,5 g/100 g) durante 8 h de inmersión en solución isotónica de sacarosa sin calcio, lo que indicaría que la pérdida de masa no fue debido a un proceso de deshidratación.

Como es sabido las propiedades mecánicas como la firmeza están directamente vinculadas con la estructura celular de los tejidos vegetales. En este sentido se analizó el efecto de dos tratamientos de impregnación con gluconato y lactato de calcio sobre la microestructura de la fruta. En las Figura 4.9 se presentan micrografías electrónicas de barrido de fruta de mamón fresco (Ff1 y Ff2) y pretratadas con los tratamientos T4 y T8 durante cuatro horas. En las micrografías pueden apreciarse células del pericarpio

del fruto de papaya que poseen un tamaño medio de entre 50-100 μm . Este rango de longitudes es similar a los publicados por otros autores para el mismo fruto (Pereira y col., 2009 y Phothiset y Charoenrein, 2014). Podría esperarse que el tejido de mamón fresco presente una estructura organizada, con células bien definidas, sin embargo en la Figura 4.8 (Ff1 y Ff2) se observa una estructura con células definidas y otras plasmolizadas, con espacios intercelulares, lo que podría deberse al avanzado grado de maduración. En este sentido Pereira y col. (2009) presentaron micrografías de papaya en estado de madurez 0 y 5 donde se observan cambios similares en la estructura en el tejido de la fruta después de la cosecha que los autores atribuyen al avance del grado de madurez.

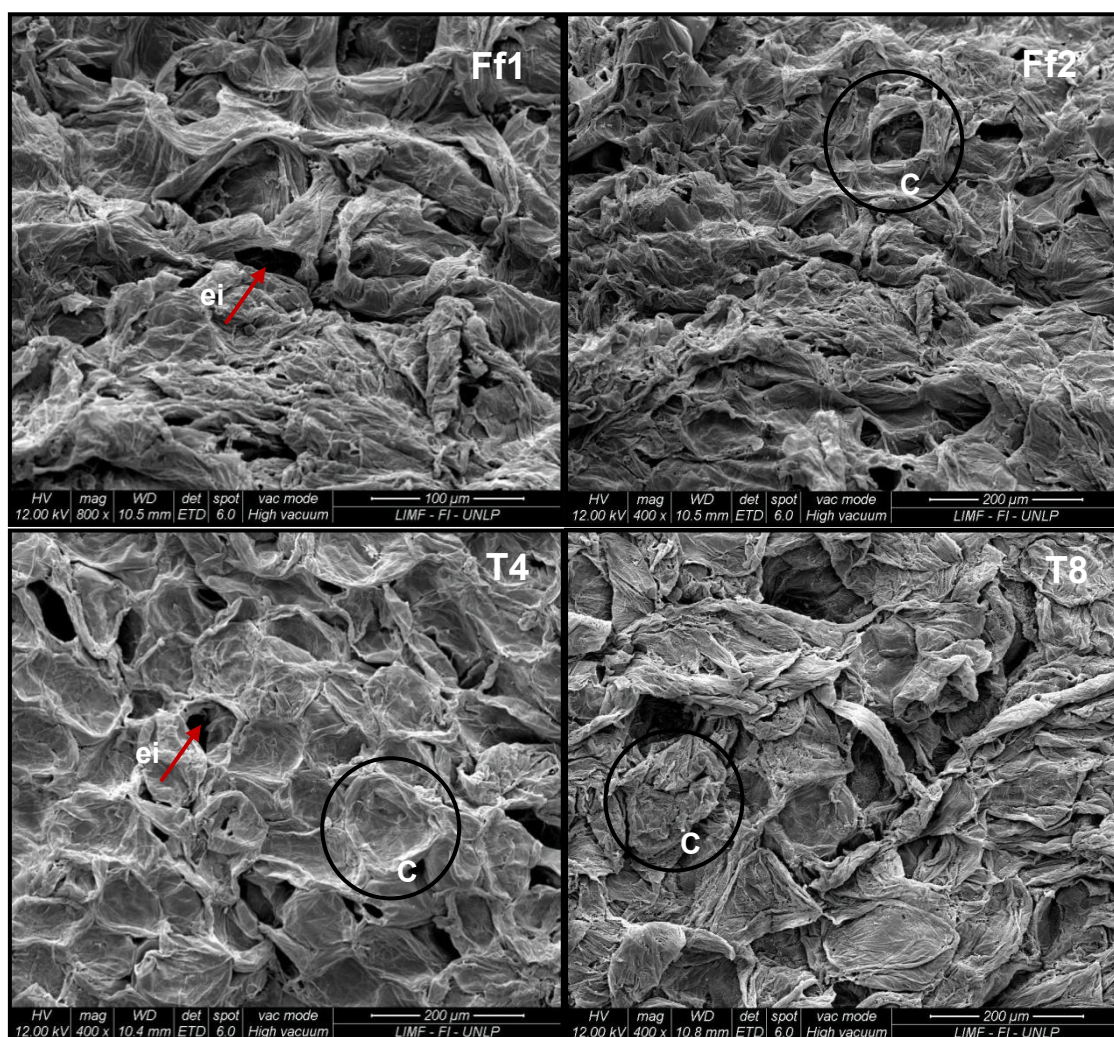


Figura 4.8: Micrografías SEM de fruta fresca (Ff a 800x y Ff2 a 400x), impregnada 4 h con gluconato (T4 a 400x) y con lactato de calcio (T8 a 400x). c: célula, ei: espacio intercelular.

En las micrografías correspondientes a frutas con tratamiento de impregnación con calcio (T4 y T8) puede observarse un engrosamiento de las membranas celulares

lo que podría deberse a los enlaces pectina iones calcio. La muestra impregnada con lactato de calcio (T8) presentó una estructura más similar a la de la fruta fresca (Ff2) comparada con la muestra tratada con gluconato de calcio (T4), en la que se observó una organización diferente de las células.

4.1.5 Color

Los tratamientos de impregnación tuvieron, en general, poco efecto sobre los parámetros de color de la fruta. El tiempo de tratamiento no tuvo efecto significativo ($p>0,05$) sobre los parámetros de color L^* , a^* y b^* . En la Tabla 4.11 se muestra los valores del cambio de color total a cada tiempo, en la misma se observa que el cambio de color es bajo, similar en todos los tratamientos, siendo levemente mayor en los tratamientos con lactato de calcio a 45 °C.

Tabla 4.11: Cambio total de color de cilindros de papaya impregnados.

Tratamiento	ΔE			
	2 h	4 h	6 h	8 h
T1	5,44±2,08	4,17±1,39	2,63±1,73	4,78±1,66
T2	4,54±3,54	5,82±4,06	5,09±3,62	4,08±1,56
T3	6,01±2,85	5,67±2,04	4,70±1,22	4,09±2,40
T4	4,33±2,93	5,15±3,09	4,93±3,08	3,69±1,53
T5	2,30±0,96	3,11±0,90	4,65±2,36	4,27±3,13
T6	3,41±1,16	7,20±3,03	4,92±3,82	6,62±1,51
T7	6,32±2,65	5,35±1,44	7,22±2,13	6,40±2,51
T8	5,31±1,48	8,02±2,21	8,50±2,35	8,91±2,94

En la Tabla 4.12 se muestran los parámetros de color de las frutas frescas y con 8 horas de impregnación. El color (He) fue el único parámetro que presentó diferencias significativas con el tiempo de tratamiento (T6, T7 y T8). La luminosidad (L^*) y la pureza del color ($Chroma$) de los cilindros de papaya, no fueron afectadas por el tiempo de tratamiento.

Tabla 4.12: Parámetros de color de papaya fresca y con 8 horas de tratamiento.

	<i>Hue</i>		<i>Chroma</i>		<i>L*</i>	
	0 h	8 h	0 h	8 h	0 h	8 h
T1	56,70±1,09 ^a	56,20±1,73 ^a	42,48±1,50 ^a	45,99±2,33 ^a	57,91±4,61 ^a	56,05±1,87 ^a
T2	57,38±3,91 ^a	55,85±1,66 ^a	42,13±3,13 ^a	40,08±1,81 ^a	51,55±5,07 ^a	52,21±3,21 ^a
T3	59,84±2,41 ^a	61,67±3,00 ^a	49,48±6,60 ^a	47,95±1,67 ^a	57,18±4,60 ^a	58,67±2,67 ^a
T4	53,40±1,77 ^a	54,92±2,12 ^a	43,39±3,11 ^a	41,79±1,32 ^a	54,01±6,12 ^a	54,27±3,04 ^a
T5	54,81±2,24 ^a	53,45±2,29 ^a	35,33±1,95 ^a	32,35±2,61 ^a	56,71±3,05 ^a	55,74±3,21 ^a
T6	54,81±2,24 ^a	57,10±3,58 ^b	35,33±1,95 ^a	33,71±2,69 ^a	56,71±3,05 ^a	54,88±5,59 ^a
T7	61,42±2,34 ^a	64,52±3,21 ^b	49,88±2,33 ^a	49,61±3,72 ^a	59,72±3,05 ^a	56,98±5,59 ^a
T8	61,42±2,34 ^a	68,49±3,54 ^b	49,88±2,33 ^a	51,82±3,24 ^a	59,72±2,83 ^a	57,62±4,77 ^a

Letras diferentes en la misma fila, de cada parámetro de color, indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

Las diferencias significativas encontradas entre tratamientos (datos no mostrados), se podría atribuir a la variabilidad de los parámetros de color existente entre las frutas utilizadas.

4.1.6 Conclusiones

En esta sección se analizó la impregnación de cilindros de papaya a partir de dos fuentes del mineral calcio: gluconato y lactato, en distintas condiciones de concentración y temperatura.

Los resultados experimentales indicaron que la ganancia de calcio en la matriz vegetal depende principalmente de la naturaleza de la sal empleada y del tiempo de impregnación. El contenido de calcio en fruta tratada con lactato de calcio fue tres veces mayor que para la fruta tratada con gluconato de calcio. Asimismo, los ensayos de impregnación con lactato de calcio señalan dependencia con la concentración y la temperatura de la solución de impregnación. Por el contrario, se observó que en la impregnación utilizando gluconato de calcio ni la concentración ni la temperatura afectan significativamente la absorción de calcio en la fruta.

De los modelos matemáticos aplicados en el presente estudio para describir la cinética de ganancia de calcio, se encontró que la segunda ley de Fick, difusión molecular con resistencia externa a la transferencia de calcio, describe satisfactoriamente el comportamiento del sistema. El coeficiente externo de transferencia de masa (k_c) registró valores del orden de $3,5 \cdot 10^{-7}$ m/s. Los valores del

coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) estuvieron comprendidos en el rango de 4 a $9 \cdot 10^{-10}$ m²/s, sin manifestar dependencia con las variables de operación (temperatura, concentración y naturaleza de la sal de la solución de impregnación). Son los valores de la concentración de calcio al equilibrio (C_e), determinados experimentalmente, los que modifican drásticamente la forma de las curvas de cinética de ganancia de calcio cuando se aplica la ecuación integrada de la segunda ley de Fick. En otras palabras, podemos atribuir a estos valores el gobierno del ajuste del modelo en el fenómeno estudiado.

Por otra parte, los tratamientos de impregnación provocaron un incremento de la firmeza de la fruta y un cambio en la estructura del tejido de papaya relacionado con los cambios en las propiedades mecánicas. La fuente del mineral afecta de manera significativa la firmeza de la fruta (F_{max}/F_{max}^0). Los tratamientos de impregnación con lactato de calcio produjeron muestras de papaya más firmes y con mayor contenido de calcio comparados con los tratamientos con gluconato de calcio en las mismas condiciones.

Los tratamientos de impregnación no tuvieron efecto significativo sobre el color de los cilindros de papaya durante las 6 primeras horas. Solamente se observó cambios en el parámetro *Hue*, después de 8 horas de tratamiento con lactato de calcio.

SECCIÓN II.

COCCIÓN EN ALMÍBAR

SECCIÓN II. COCCIÓN EN ALMÍBAR

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la elaboración de mamón en almíbar. El producto se obtuvo mediante la cocción en almíbar de frutas de mamón con tratamientos previos de impregnación en soluciones isotónicas de calcio. Los productos obtenidos fueron analizadas tanto instrumental como sensorialmente.

En la primera etapa de estudio se evaluó la incidencia de la cocción en almíbar en frutos de papaya con distintos tratamientos de impregnación. Con la finalidad de lograr productos con diferentes características de firmeza y contenido de calcio, se elaboró la fruta cocida partiendo de fruta madura impregnadas en soluciones de lactato y gluconato de calcio, con y sin ajuste de pH, durante 4 h. El tiempo del tratamiento de impregnación se seleccionó en base a los resultados de los ensayos de impregnación presentados en la Sección I de este capítulo. Con 4 h de impregnación se obtuvo un incremento promedio de 200% del contenido de calcio en los tratamientos con gluconato y entre 200 y 530% en los tratamientos con lactato de calcio. En cuanto a la firmeza se obtuvo un incremento máximo de 200% y de 450% en las impregnaciones con gluconato y lactato de calcio respectivamente.

Con la finalidad de estudiar las ventajas de utilizar frutas maduras en la elaboración de mamón en almíbar, en una segunda etapa se analizó la influencia del grado de madurez (0 y 5) de la fruta sobre los productos obtenidos mediante un pretratamiento seleccionado (4 h de impregnación con lactato de calcio a 45°C).

Por último, en vistas de que se propone la formulación de un producto nuevo con cambios en su proceso de elaboración, con la finalidad de establecer que esperan los consumidores sobre el “mamón en almíbar” se realizaron ensayos sensoriales sobre la aceptabilidad sensorial de mamón en almíbar de marcas comerciales. Asimismo se realizó la caracterización sensorial de cuatro mamones en almíbar elaborados en este trabajo de tesis, con frutas maduras y con distintos tratamientos de impregnación. Se analizó además la preferencia de los consumidores y se relacionaron los atributos sensoriales con medidas instrumentales.

4.2.1 Efecto de los distintos tratamientos de impregnación

Con la finalidad de analizar el efecto del tratamiento de impregnación sobre la fruta cocida en almíbar, se elaboraron seis confituras partiendo de frutas con 4 h de impregnación con gluconato de calcio (T2, T9 y T10) y 4 h de impregnación con lactato de calcio (T8, T11 y T12), con y sin ajuste de pH. Cabe aclarar que los resultados presentados en esta sección corresponden a ensayos independientes a los realizados en la etapa de estudio de la impregnación (Sección I). El ajuste del pH se realizó para evaluar su efecto en la incorporación del calcio y la firmeza tanto en la etapa de impregnación como en la de cocción. Estos tratamientos fueron seleccionados teniendo en cuenta los resultados de los ensayos de impregnación con la finalidad de obtener productos de contenido de calcio y firmeza diferentes. Se analizaron el contenido de calcio, la firmeza y el color de los productos obtenidos.

4.2.1.1 Contenido de calcio y firmeza

El contenido de calcio de fruta fresca, fruta impregnada (4 h), y fruta cocida (impregnada y luego cocida en jarabe de sacarosa durante 1 h) se muestra en la Tabla 4.14. Dicho contenido aumentó durante los tratamientos de impregnación, pero el proceso de cocción posterior tuvo un efecto negativo sobre la retención de calcio, y se observó que los valores luego de la cocción disminuyeron entre 9% y 37% respecto de la fruta impregnada. Sin embargo, resultaron hasta 6 veces mayores que en la fruta fresca. La pérdida de calcio en la fruta durante el proceso de cocción podría deberse a la existencia de una fracción de calcio que no está unido químicamente al tejido vegetal (de acuerdo a los resultados presentados en la sección I de este capítulo la impregnación de calcio se ajusta a un modelo difusivo, sin reacción química) y que en consecuencia puede migrar a la solución de sacarosa durante el proceso de cocción.

En cuanto a la influencia del pH en la incorporación de calcio durante la etapa de impregnación y después de la cocción no presentó una tendencia definida.

La fuente de calcio (lactato o gluconato) no tuvo ninguna influencia en la fracción de la pérdida de calcio después de la cocción en almíbar. Sin embargo, los productos finales con mayor contenido de calcio se obtuvieron a partir de muestras de fruta impregnadas que contenían los niveles de calcio más altos. De aquí la importancia de garantizar las condiciones adecuadas para la etapa de impregnación con calcio para obtener mamón en almíbar enriquecido o fortificado.

El mayor contenido de calcio después de la cocción fue $80,6 \pm 23,6$ mg / 100 g Ff (Tabla 4.13, tratamiento T11), lo que equivale a $114,2 \pm 33,4$ mg/100 g de producto.

El mamón en almíbar es un producto de consumo ocasional, la porción que se sirve habitualmente como postre es de 100g, el contenido de calcio por porción es equivalente a 11,5% de la ingesta diaria recomendada (IDR) para adultos. De acuerdo con el Código Alimentario Argentino el mamón en almíbar debido a su alto contenido calórico se podría clasificar como dulces de corte (guayaba, membrillo, higo, batata, etc). Considerando la porción recomendada para este grupo de alimentos (40g), el contenido de calcio equivale a 4,56% de la IDR.

Tabla 4.13: Contenido de calcio y firmeza relativa de frutas de papaya frescas, impregnadas 4 h y cocidas en almíbar.

Tratamiento	Contenido de Calcio (mg/100 g Ff)			F_{max}/F_{max}^0	
	Fresca	Impregnada	Cocida	Impregnada	Cocida
T2*	23,6±5,7 ^{aA}	40,9±10,6 ^{aB}	38,0±6,8 ^{aB}	1,57±0,38 ^{aA}	1,76±0,47 ^{aA}
T9	12,9±1,0 ^{bA}	59,4±6,8 ^{bB}	36,7±3,5 ^{aC}	1,54±0,78 ^{aA}	1,73±0,55 ^{aA}
T10	12,9±1,0 ^{bA}	71,4±10,6 ^{bB}	56,8±0,9 ^{bC}	2,24±0,64 ^{bA}	5,09±1,33 ^{bB}
T8*	14,8±3,3 ^{cC}	102,2±8,1 ^{cD}	70,8±2,6 ^{cE}	5,45±1,29 ^{cC}	8,65±1,16 ^{cD}
T11	12,9±1,0 ^{cC}	116,1±1,8 ^{dD}	80,6±23,6 ^{cE}	3,92±1,10 ^{dC}	5,91±1,04 ^{dD}
T12	12,9±1,0 ^{cC}	78,3±0,2 ^{eD}	48,6±4,1 ^{dE}	4,93±1,16 ^{cdC}	1,78±0,33 ^{eD}

Letras minúsculas distintas en cada columna, para cada grupo de tratamientos y letras mayúsculas distintas en cada fila indican diferencias significativas entre las muestras ($p < 0,05$).

*Ensayos independientes de los correspondientes a la Sección I

Se registraron mayores niveles de calcio en las muestras impregnadas con lactato de calcio. Los resultados de contenido de calcio de los tratamientos T2 y T8 se encuentran en el mismo orden que los presentados en la Sección I para 4 h de impregnación en las mismas condiciones de concentración y temperatura.

Las propiedades mecánicas de la fruta tratada y cocida fueron comparadas con los respectivos valores de la papaya fresca. Los valores relativos de firmeza (F_{max}/F_{max}^0) se muestran en la Tabla 4.13. Se puede observar que en todos los casos la fruta cocida es notoriamente más firme que la fruta fresca y que en los ensayos con lactato de calcio (T8 y T11) se logró la mayor firmeza de la fruta cocida. Además, se observó una disminución drástica en la pendiente de la curva de Fuerza-deformación (datos no mostrados) causada por la cocción en almíbar. Estos cambios en las propiedades mecánicas de la fruta sugieren que la papaya en almíbar es más firme y elástica que la fruta fresca. Cabe aclarar que los resultados de firmeza de las frutas impregnadas mediante los tratamientos T2 y T8 se encuentran en el mismo orden que los presentados en la Sección I para 4 h de impregnación.

La firmeza de la fruta fue afectada positivamente por el pH del medio durante el tratamiento de impregnación (Figura 4.9). Se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los valores F_{max}/F_{max}^0 de tratamientos con lactato de calcio en la misma concentración de calcio y diferente pH, mientras que no se registraron diferencias entre los tratamientos con gluconato a diferente pH.

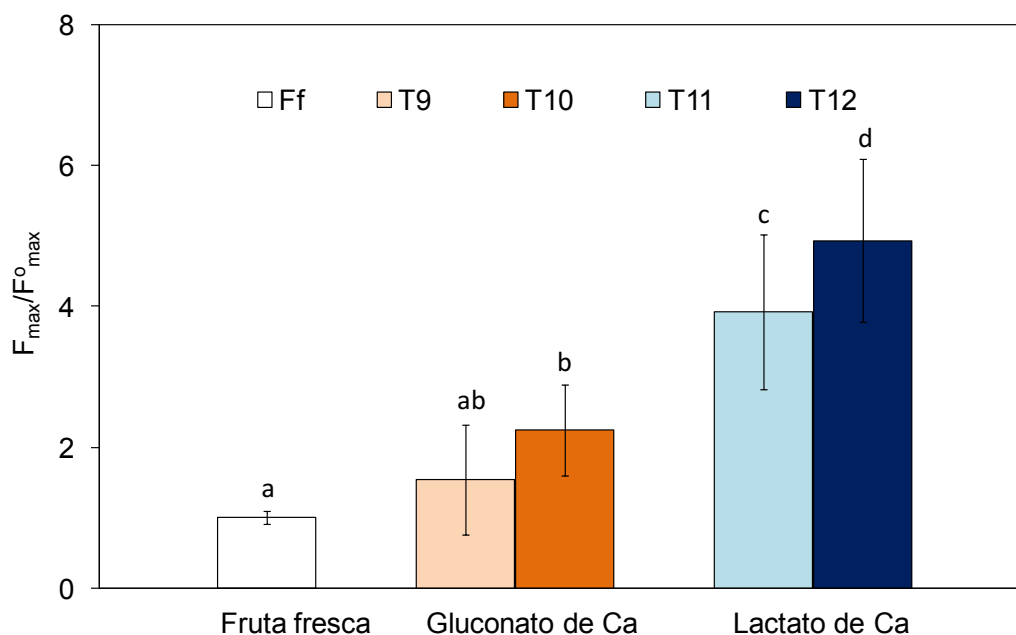


Figura 4.9: Firmeza relativa de papaya impregnada 4 h con gluconato de calcio a pH 4,2 y 6,0 (T9 y T10) con lactato de calcio pH 4,2 y 6 (T11 y T12). Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

McFeeters y Fleming (1991) estudiaron el efecto de pH (rango 2,5-9) en la firmeza de encurtidos de pepino con la adición de cloruro de calcio en la salmuera, encontrando que la firmeza de los tejidos de pepino aumentó a medida que el pH aumenta; los valores máximos de la firmeza se registraron a pH entre 4 y 8.

Las micrografías SEM permiten analizar la estructura del tejido de la fruta y los cambios generados por su procesamiento, como así también relacionarla con sus propiedades mecánicas. En la Figura 4.10 se observan las micrografías de mamón fresco (Ff), cocido sin impregnación con calcio (FC) y cocido con dos tratamientos previos (T4 y T8). En las mismas puede observarse que la cocción de la fruta sin impregnación (FC) produce una estructura más fibrosa del tejido cuando se la compara con la estructura de la fruta fresca (Ff). La estructura bien definida en la Figura 4.10, FC podría corresponder a cristales de sacarosa incorporados durante la cocción en almíbar.

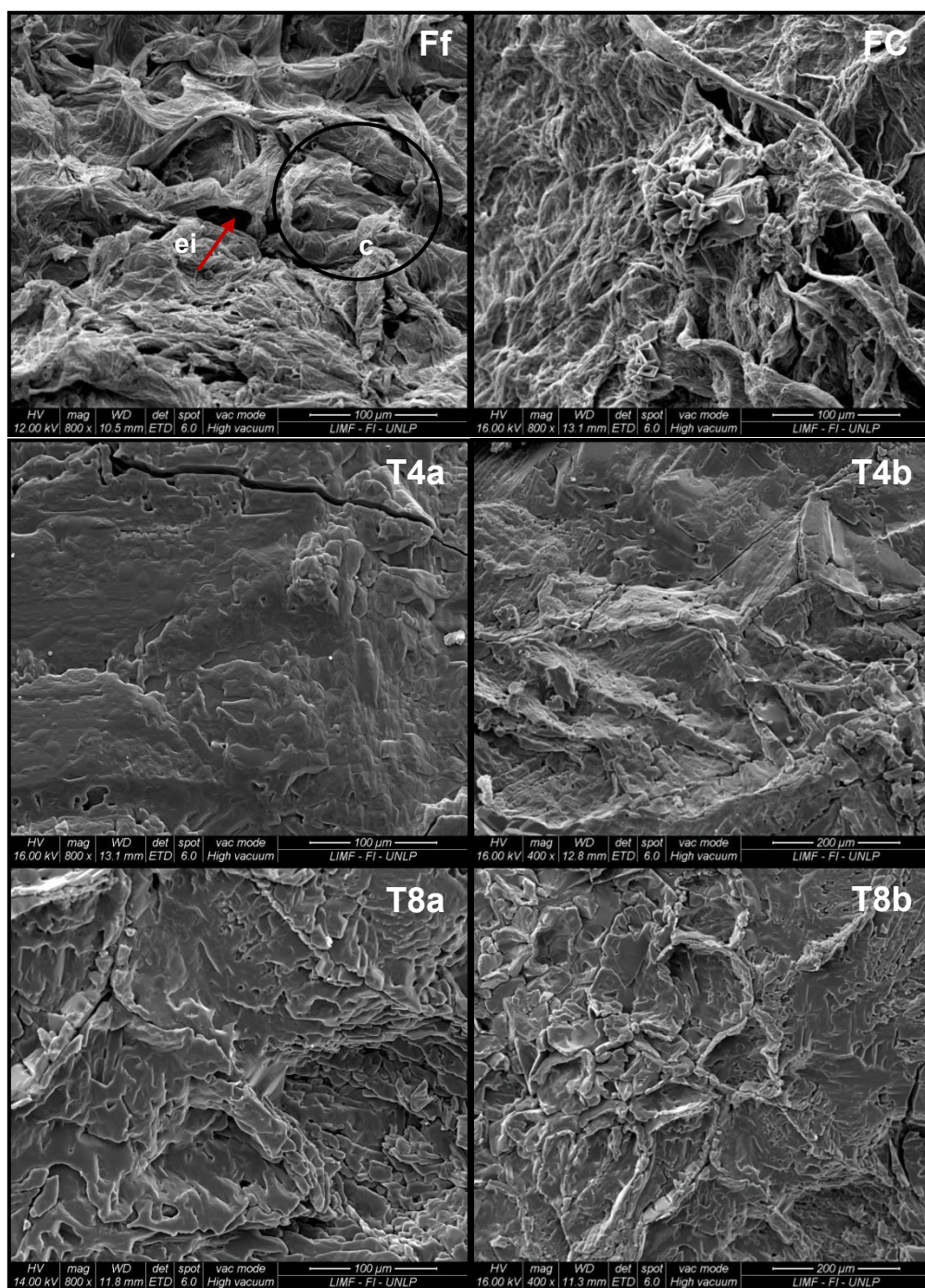


Figura 4.10: Micrografías SEM de fruta fresca (F a 800 x), cocida (FC a 800 x) e impregnada 4 h con gluconato y cocida (T4a 800 x y T4b 400 x) y lactato de calcio (T8a a 800x y T8b a 400 x). c:célula; ei: espacio intercelular.

En las frutas impregnadas y cocidas (T4 a y b y T8 a y b) desaparece la apariencia fibrosa de la fruta cocida directamente y se observa una estructura lisa y organizada, que puede atribuirse a un efecto protector de los tratamientos de impregnación con calcio que otorga mayor resistencia frente a la cocción. Asimismo se

aprecian grietas en la superficie de las muestras que pueden atribuirse al proceso de cocción (T4a y T8b).

4.2.1.2 Color

Por otra parte la etapa de cocción tuvo una fuerte influencia sobre los parámetros de color. Los valores de los parámetros de color se muestran en la Figura 4.11. Se presentan los resultados de dos ensayos de cocción, con tratamientos previos de impregnación de gluconato de calcio (T2) y lactato de calcio (T8) respectivamente. Resultados similares se encontraron en muestras con diferentes condiciones de impregnación. La cocción en almíbar originó tonalidad más oscura en la fruta (L^* y $Chroma$ menores que en papaya fresca e impregnada) para todas las condiciones de tratamiento; mientras que los valores de ángulo Hue se redujeron ligeramente (el ángulo de color se desplaza hacia tonalidades más rojizas) por el efecto de la cocción. Cuando los parámetros b^* y a^* fueron analizados independientemente se encontró que ambos fueron significativamente ($p < 0,05$) menores en la fruta cocida que en fruta fresca o impregnada.

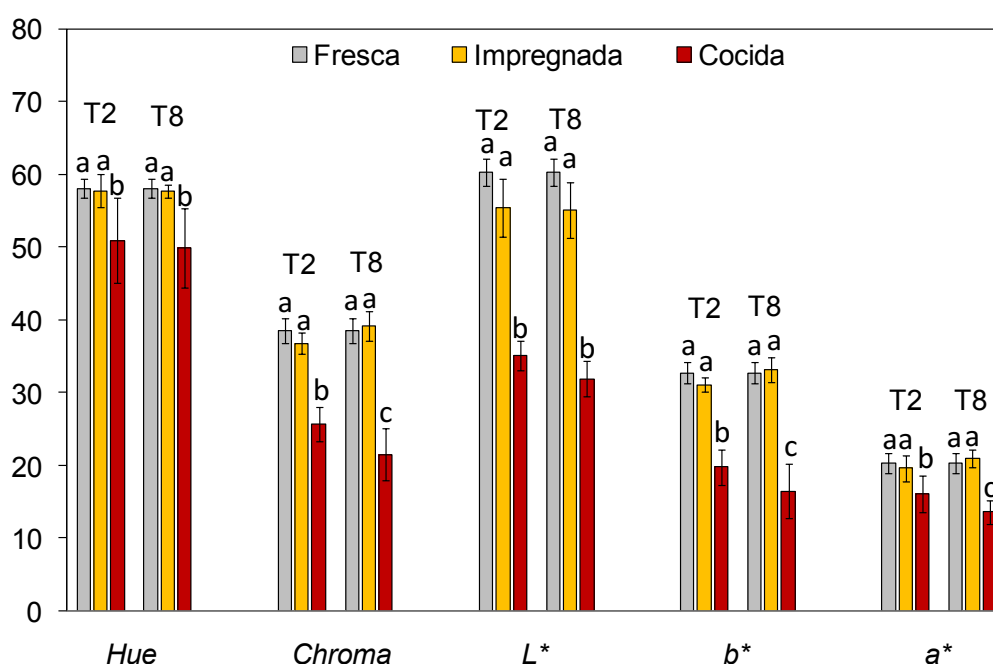


Figura 4.11: Parámetros de color de la fruta fresca, impregnada y cocida en almíbar con dos tratamientos de impregnación diferentes (T2 y T8). Letras diferentes indican diferencias significativas en cada parámetro de color de acuerdo a la prueba LSD ($p < 0,05$). Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.1.

4.2.2 Influencia del grado de maduración de la fruta

Considerando que en la práctica industrial habitual el mamón en almíbar se fabrica partiendo de frutas inmaduras, esta etapa de estudio tuvo como objetivo analizar el efecto del grado de maduración de la fruta y la cocción sobre la retención de calcio, la firmeza y el color del mamón en almíbar. La elaboración de frutas en almíbar se realizó con un tratamiento de impregnación en solución isotónica de lactato de calcio, 1,5%, durante 4 h (T8). Se seleccionó este tratamiento debido a que fue el que otorgó los mayores valores de firmeza y contenido de calcio, durante la etapa de impregnación y después de la cocción. Se evaluó además el efecto de la adición de la misma cantidad de lactato de calcio directamente en el almíbar de cocción de la fruta verde.

4.2.2.1 Contenidos de calcio y firmeza

En la Tabla 4.14 se describen las principales características de las frutas frescas verde (V) y madura (M) utilizadas en los ensayos. Como es de esperar la concentración de sólidos solubles se incrementa con el grado de madurez. Los valores de concentración de calcio se encuentran en el rango reportado por Wall (2006). El contenido de calcio decrece al aumentar el grado de maduración de la fruta, Tripathi y col. (2011) encontraron un comportamiento similar en la variedad de papaya Rainbow.

Tabla 4.14: Características de los lotes de la fruta madura y verde.

Fruta	a_w	Sólidos Solubles (°Brix)	Humedad (g/100 g)	Calcio (mg/100 g)
M	0,990±0,004	9,9±0,1	90,3±0,4	12,9±1,0
V	0,988±0,001	6,1±0,1	88,9±0,4	18,1±0,1

La Figura 4.12 muestra los valores de contenido de calcio de frutas frescas; los alcanzados durante la impregnación y luego de la cocción en almíbar.

Durante el proceso de impregnación la fruta verde y madura ganan un 466% (102,2 mg Ca/100g fruta fresca) y un 800% (116,1 mg Ca/100g fruta fresca) de calcio respectivamente. Los resultados posteriores a la preparación de la fruta en almíbar indican que durante la cocción la matriz vegetal no retiene todo el calcio ganado en el pretratamiento. De esta manera se registraron valores de retención del calcio incorporado durante la impregnación de 52,77 % y 65,63 % para la fruta en almíbar verde y madura respectivamente.

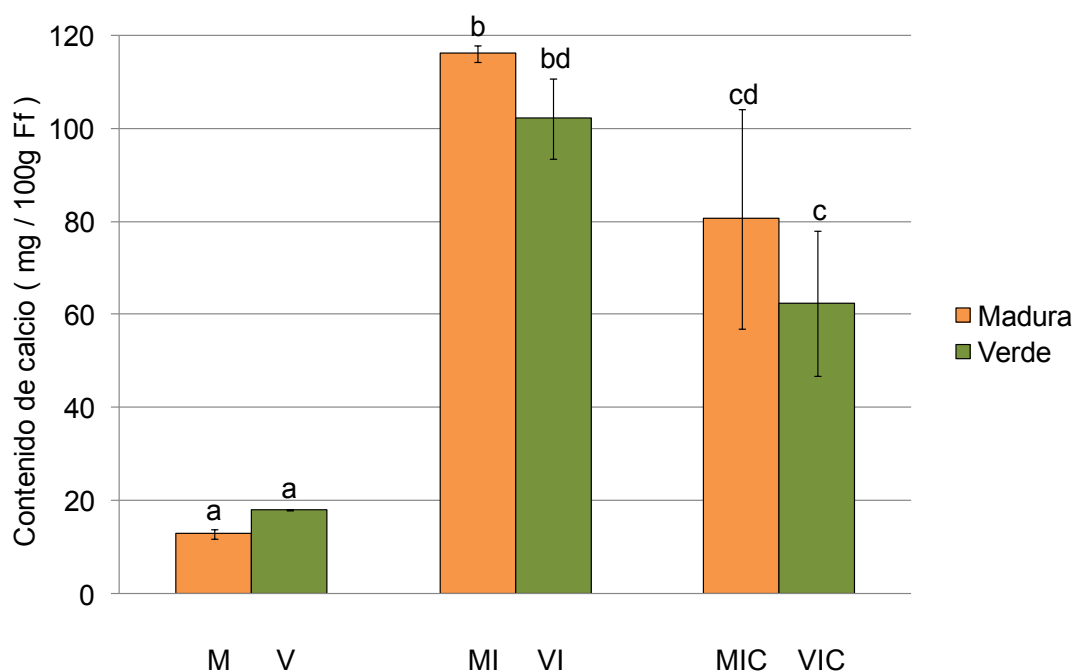


Figura 4.12: Contenido de calcio de fruta verde y madura, fresca impregnada y cocida.

En la Tabla 4.15 se presentan valores de sólidos solubles, humedad y contenido de calcio de las frutas cocidas en almíbar en las distintas condiciones de elaboración ensayadas. En la misma tabla se detallan los valores correspondientes a las marcas comerciales analizadas para comparar los productos elaborados con productos comerciales.

Los valores de contenido de calcio de las marcas comerciales están en el orden de los valores resultantes en este trabajo en fruta cocida sin tratamiento previo con calcio (Tabla 4.15). Así, no existe diferencia significativa ($p > 0,05$) en el contenido de calcio del mamón en almíbar elaborado a partir de fruta verde o madura sin impregnación de calcio (VC y MC) y las cuatro marcas comerciales analizadas (M1, M2, M3 y M4).

De esta manera manteniendo como base la masa de fruta fresca se observa que, como era de esperar, no hay diferencias significativas ($p > 0,05$) entre el contenido de calcio de las fruta frescas (V y M) y las frutas cocidas sin tratamiento con calcio (VC y MC). Asimismo cabe resaltar el marcado incremento en el contenido de calcio de la fruta verde y madura por efecto del tratamiento de impregnación como ha sido antes señalado.

Tabla 4.15: Características de mamón en almíbar*.

Frutas en Almíbar	Sólidos Solubles (°Brix)	Humedad (g/100 g)	Calcio (mg/100 g)	Calcio (mg/100 g Ff)
MIC	60,7±0,4 ^a	30,1±2,0 ^{ab}	114,2±33,4 ^a	80,6±23,6 ^a
MC	61,6±0,0 ^a	33,7±2,2 ^{cd}	27,4±1,1 ^b	11,9±0,5 ^b
VIC	60,5±0,3 ^a	32,7±2,3 ^{bc}	88,4±22,1 ^a	62,4±15,6 ^a
VCL	60,9±0,1 ^a	35,8±2,0 ^{de}	168,5±16,4 ^c	94,2±9,2 ^a
VC	60,5±0,3 ^a	29,4±1,9 ^a	45,2±13,6 ^b	19,6±5,9 ^b
M1	65,7±0,1 ^a	30,3±0,4 ^{ab}	30,1±1,8 ^b	-
M2	59,0±0,1 ^a	35,1±0,5 ^{cde}	24,9±2,0 ^b	-
M3	57,7±0,1 ^a	37,7±0,6 ^e	49,4±3,0 ^b	-
M4	59,1±0,1 ^a	35,6±0,3 ^{de}	36,6±2,1 ^b	-

*Las características de la fruta fresca se presentan en la Tabla 4.16.

M1 a M4: Marcas comerciales de mamón en almíbar, ver información complementaria en Tabla 3.5. Letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

A los efectos de mostrar claramente la variación del contenido de calcio en la fruta por efecto de cada tratamiento se muestran en la Tabla 4.15 los resultados expresados en mg de calcio/100 g de fruta fresca. De esta manera, los tratamientos de cocción en los que se utilizaron sales de calcio incrementaron entre 3 y 8 veces el contenido de calcio final respecto de la fruta cocida sin tratamiento con calcio. La papaya con impregnación previa de fruta verde y madura (VIC y MIC) registró niveles similares de contenido de calcio final. Los mayores valores de contenido de calcio, se obtuvieron con el proceso que involucra el agregado de calcio en el almíbar de cocción (VCL) y el de fruta madura impregnada y cocida (MIC), sin embargo no se encontró diferencia significativa ($p < 0,05$) entre el contenido de calcio de estos productos. Esto indica que el proceso de elaboración MIC (fruta madura con una etapa de impregnación con calcio y cocción en almíbar) imparte valor nutricional adicional a la fruta en almíbar conservando las apreciadas características de la fruta madura.

En la Tabla 4.16 se presentan los valores de firmeza (F_{max}) y la pendiente de la zona lineal de la curva fuerza-deformación (F/d). Podemos observar que el efecto neto de la cocción en almíbar es una marcada disminución de la firmeza y de la pendiente de la curva, tanto en la fruta madura (MC) como en la fruta verde (VC),

siendo este efecto mucho mayor en la fruta verde. Es decir la cocción directa en solución de sacarosa generó un producto menos firme y más elástico.

El pretratamiento de impregnación con calcio tiene efecto positivo sobre la firmeza de la fruta independientemente del origen, tanto verde como madura. En cambio, el proceso de cocción favorece la firmeza de la fruta impregnada madura pero tiene un efecto negativo sobre la firmeza de la fruta verde tratada previamente con calcio (Tabla 4.16). Adicionalmente se observa que la cocción provoca una disminución de la pendiente de la curva fuerza-deformación (Tabla 4.16 y Figura 4.13) en ambas frutas. Si se comparan las frutas verde y madura cocidas sin tratamiento con calcio (VC y MC), la fruta verde cocida presenta una firmeza mayor, esto podría atribuirse a la firmeza marcadamente mayor de la fruta verde fresca (V), sin embargo el tratamiento de cocción disminuyó la firmeza de la fruta verde (VC) en un 90% mientras que en la fruta madura (MC) solo se redujo un 73%. En cuanto a las frutas que fueron tratadas con sal de calcio, cabe destacar que la elasticidad de la fruta verde impregnada y cocida (VIC) es similar a la fruta madura impregnada y cocida (MIC), mientras que las frutas verdes cocidas sin impregnación previa (VCL y VC) presentaron valores marcadamente menores.

Con la etapa de impregnación con calcio previa a la cocción y con la adición de calcio durante la cocción en almíbar se logran frutas con mayor firmeza que en el producto elaborado sin adición del mineral.

Al comparar las propiedades mecánicas de los productos obtenidos en este trabajo, se observa que solamente en las frutas en almíbar sometidas previamente al tratamiento de impregnación, tanto verde como madura (VIC y MIC), los parámetros de textura se encuentran en el orden de los correspondientes a las marcas comerciales.

Tabla 4.16: Propiedades mecánicas de las frutas frescas, impregnadas y en almíbar.

Fruta	F_{max} (N)	F/d (N/mm)
Madura fresca e impregnada		
M	0,62±0,07 ^A	1,03±0,26 ^A
MI	3,09±0,64 ^B	0,78±0,34 ^A
Verde fresca e impregnada		
V	27,07±1,51 ^{a"}	4,85±1,34 ^{a"}
VI	38,67±5,64 ^{b"}	3,57±1,11 ^{a"}
Cocida en almíbar		
MIC	4,09±0,30 ^a	0,29±0,11 ^{ab}
MC	0,17±0,03 ^b	0,23±0,11 ^{ac}
VIC	1,20±0,20 ^c	0,25±0,08 ^{ab}
VCL	0,86±0,16 ^c	0,09±0,04 ^{cd}
VC	0,44±0,16 ^b	0,08±0,03 ^d
M1	2,96±0,60 ^e	0,44±0,19 ^e
M2	1,93±0,24 ^f	0,39±0,08 ^{be}
M3	3,74±0,25 ^a	0,45±0,16 ^e
M4	2,55±0,25 ^h	0,38±0,04 ^{be}

M1 a M4: Marcas comerciales de mamón en almíbar, ver información adicional en tabla 3.5. Para cada grupo de frutas, letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

Asimismo se observó que si bien el parámetro F_{max} es un excelente indicador de la firmeza del producto (Szczesniak, 2002) la forma de la curva podría señalar la existencia de una película rígida externa. Así en la Figura 4.13a se aprecia que la muestra MIC exhibe un punto de fractura bien definido para el valor de F_{max} , ausente en la muestra MC que describe una curva suave. Esto podría atribuirse a la formación de una película externa bien definida como efecto del tratamiento de calcio y la cocción en almíbar de las muestras de papaya. En la Figura 4.13b se observa el efecto de la cocción de fruta verde sobre la curva de fuerza-distancia, en la misma puede observarse nuevamente la presencia de un pico definido (F_{max}) en los ensayos en los que se utilizó calcio (VIC y VCL), que no está presente en la fruta cocida sin tratamiento con calcio (VC). En esta figura no se muestran el comportamiento mecánico de la fruta verde fresca e impregnada (V y VI), debido a la gran diferencia de escala.

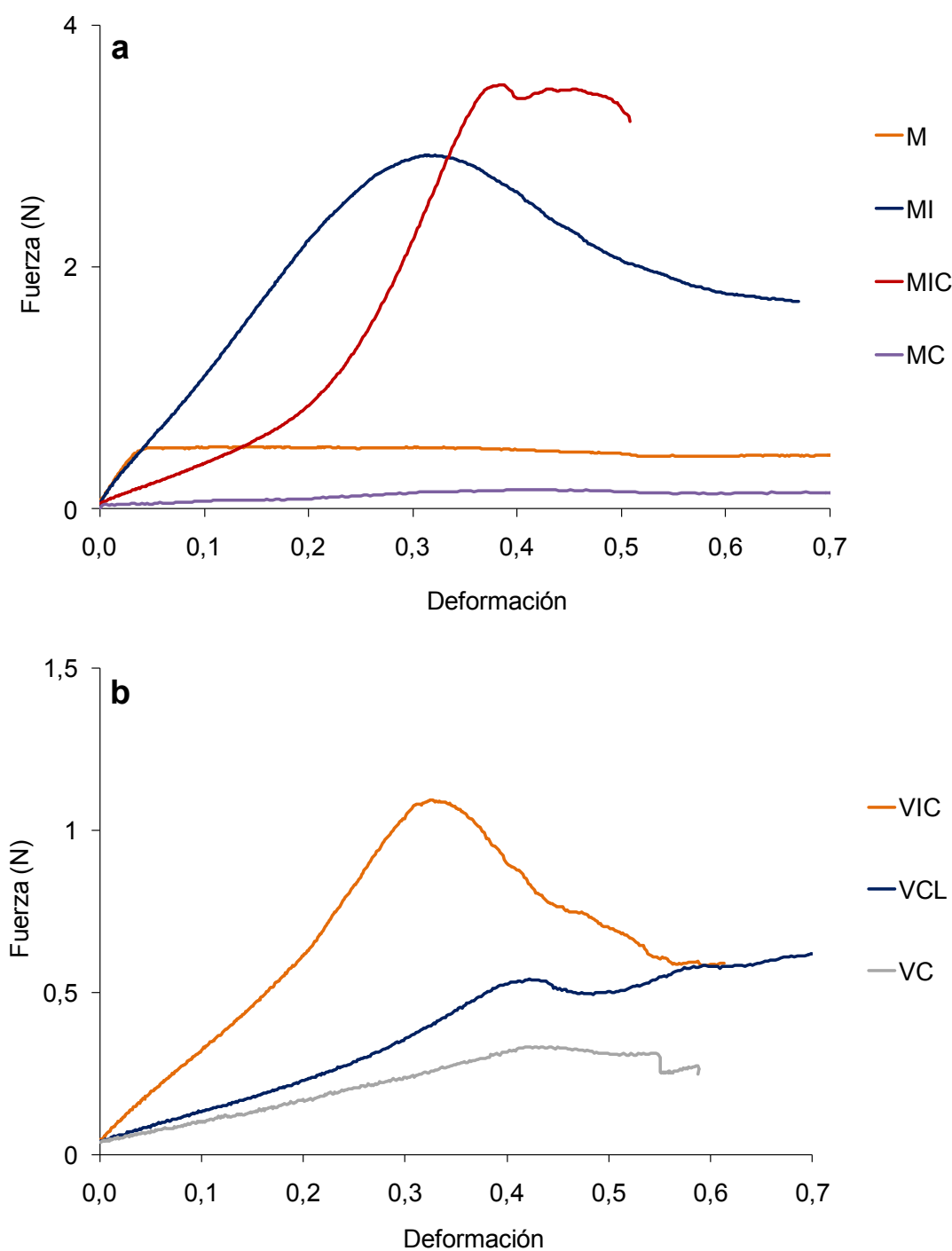


Figura 4.13: Comportamiento mecánico de fruta madura (a) y verde (b) frente a distintos tratamientos.

En la Figura 4.14 se observa que las frutas en almíbar pretratadas en solución de calcio (VIC y MIC) presentaron una firmeza significativamente mayor ($p < 0,05$) que las cocidas en el almíbar directamente (MC, VCL y VC) estos resultados pueden atribuirse a la formación de puentes de calcio entre el mineral incorporado y las

sustancias pécticas presentes en las paredes celulares durante el pretratamiento. Este efecto reafirmante es marcadamente mayor en la fruta en almíbar preparada a partir de fruta madura (MIC). Jiang y col. (2003) analizaron la actividad de las enzimas pécticas y las propiedades texturales en papayas de distinto grados de madurez (similares a los utilizados en el presente trabajo) encontrando una actividad de la pectinesterasa (PE) mucho mayor y un menor grado de esterificación de las pectinas en la fruta cuando se encuentra en alto grado de madurez. Este hecho podría contribuir a la formación de puentes entre los grupos carboxílico libres de las pectinas y el calcio incorporado durante el tratamiento de impregnación.

La diferencia del contenido de calcio en la matriz vegetal de la fruta con diferentes tratamientos puede deberse a una combinación de efectos difusivos y/o químicos. En la Figura 4.14 se observa que existe un aumento de la firmeza que se corresponde con un aumento del contenido de calcio solamente en el caso de MIC lo que podría deberse a que la interacción del catión Ca^{+2} con las pectinas es mayor en la fruta madura mientras que la absorción de calcio por parte de la fruta verde (VIC) puede deberse a efectos exclusivamente difusivos o de otro tipo que no tienen efecto sobre la firmeza. Lo mismo ocurre en la fruta cocida en almíbar con lactato de calcio (VCL) en la cual se registró la mayor concentración de calcio pero la firmeza fue similar a la de la fruta cocida en almíbar sin calcio (VC).

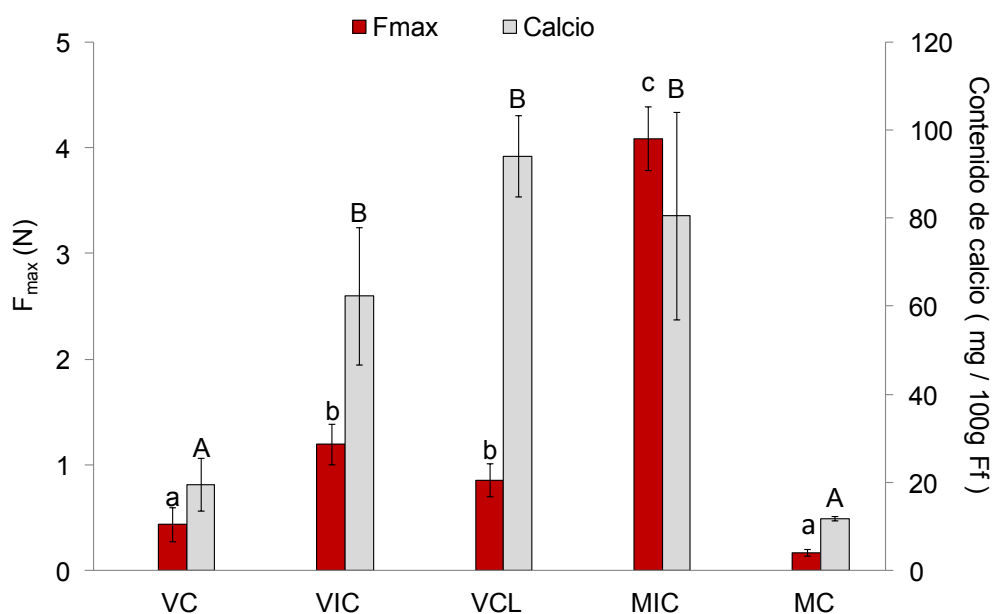


Figura 4.14: Firmeza y contenido de calcio de frutas cocidas en almíbar.

4.2.2.2 Color y contenido de carotenos

Los valores de los parámetros de color L^* y Hue correspondiente a las frutas frescas (Tabla 4.17) son similares a los reportados por Schweiggert y col. (2011) en una estudio de carotenogénesis y propiedades fisicoquímicas durante la maduración de papaya. Los valores del ángulo Hue corresponden en el círculo cromático a naranja para fruta madura (M) y verde/amarillo y para la fruta verde (V).

En cuanto a los tratamientos realizados se observó que la impregnación no tuvo efecto significativo sobre los parámetros de color cuantificados. Después de la cocción la fruta se oscurece (menor L^* y $Chroma$) y se produce una disminución del ángulo Hue en ambas frutas acercándose más al amarillo en el círculo cromático en el caso de la fruta verde y más al rojo en el caso de la fruta madura. Este cambio del color podría deberse a la ocurrencia de pardeamiento no enzimático durante la cocción.

Tabla 4.17: Parámetros de color en frutas frescas impregnadas y cocidas.

Frutas	L^*	Hue	$Chroma$	ΔE
Madura fresca e impregnada				
M	55,7±1,9 ^a	53,0±2,2 ^a	35,0±1,9 ^a	-
MI	56,7±3,1 ^a	54,8±2,2 ^a	35,3±2,0 ^a	3,9±1,0 ^a
Verde fresca e impregnada				
V	82,8±0,4 ^b	107,2±2,5 ^b	18,8±2,8 ^b	-
VI	76,2±1,3 ^c	106,8±0,6 ^b	18,2±2,6 ^b	7,1±0,9 ^a
Cocida				
MIC	36,6±2,8 ^c	47,4±3,9 ^c	13,6±2,3 ^c	28,8±2,8 ^b
MC	43,3 ± 5,3 ^d	54,0±5,3 ^a	25,9±7,0 ^d	16,3±7,0 ^c
VIC	49,4±0,8 ^e	100,2±3,0 ^d	14,3±1,7 ^{ce}	33,8±0,7 ^d
VCL	51,4±2,6 ^e	96,1±1,1 ^d	17,0±3,3 ^{be}	31,8±2,8 ^{bd}
VC	49,8±3,7 ^e	95,6±1,3 ^d	18,0±3,2 ^b	33,4±3,7 ^d
M1	30,3±4,2 ^f	66,2±5,2 ^e	4,3±1,0 ^e	-
M2	35,3±4,8 ^{cg}	80,6±2,0 ^f	3,3±1,6 ^e	-
M3	32,3±2,0 ^{fg}	75,0±3,4 ^f	8,3±3,5 ^f	-
M4	36,0±2,9 ^{cg}	76,0±3,3 ^f	7,1±1,3 ^f	-

M1 a M4: Marcas comerciales de mamón en almíbar, ver información complementaria en Tabla 3.5.

Letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p < 0,05$) de acuerdo al test de múltiples rangos LSD.

Durante la cocción la fruta se deshidrata, disminuye su actividad acuosa lo que podría favorecer las reacciones de Maillard entre los aminoácidos y los azúcares reductores que conforman la sacarosa (glucosa y fructosa) del almíbar de cocción. La

alta temperatura de cocción favorece la hidrólisis de la sacarosa en sus azúcares reductores constituyentes.

En el círculo cromático el *Chroma* cambia del centro hacia la periferia. Los colores en el centro son grises o apagados y conforme avanza hacia la periferia se vuelven más saturados (vivos o limpios). En la fruta de papaya se registra un incremento en los valores del *Chroma* con la maduración y disminución de los valores por efecto de la cocción. En cuanto a la luminosidad (L^*) se observa que la fruta verde se oscurece con el pretratamiento y en mayor medida con la cocción. En la fruta madura la impregnación no tiene efecto sobre este parámetro pero se reduce significativamente durante la cocción. Los valores de ΔE muestran que los tratamientos realizados en la fruta verde tienen un efecto más importante sobre el cambio del color total comparado con los tratamientos correspondientes de la fruta madura. Además no existe diferencia significativa en los valores de este parámetro (ΔE) entre los productos elaborados con diferentes procesos a partir de fruta verde.

Respecto a la comparación con las marcas comerciales se observa que el *Chroma* es marcadamente mayor en los productos elaborados en este trabajo es decir que presentaron una mayor nitidez del color respecto de los productos industriales. Además los valores del ángulo *Hue* de las muestras elaborados a partir de fruta verde (VIC VC y VCL) son próximos a los de las marcas comerciales en cambio las muestras MC y MIC son marcadamente diferentes lo cual podría señalar el uso de fruta verde en la elaboración industrial de papaya en almíbar. Como se mencionó antes la fruta madura presenta tonalidad naranja en el círculo cromático lo cual podría asociarse a un mayor contenido de carotenoides. Schweiggert y col. (2011) hallaron que el color de la pulpa de papaya se desarrolló desde el amarillo a naranja con el grado de maduración y una correlación exponencial ($0,92 < R^2 < 0,95$) entre el contenido de carotenos totales y los parámetros de color *Hue*, a^* y a^*/b^* . De acuerdo a la ecuación publicada por dichos autores, durante la cocción de las frutas utilizadas en este trabajo se perdería aproximadamente el 65% de estos nutrientes. Estos cálculos fueron realizados utilizando los valores del parámetro a^* .

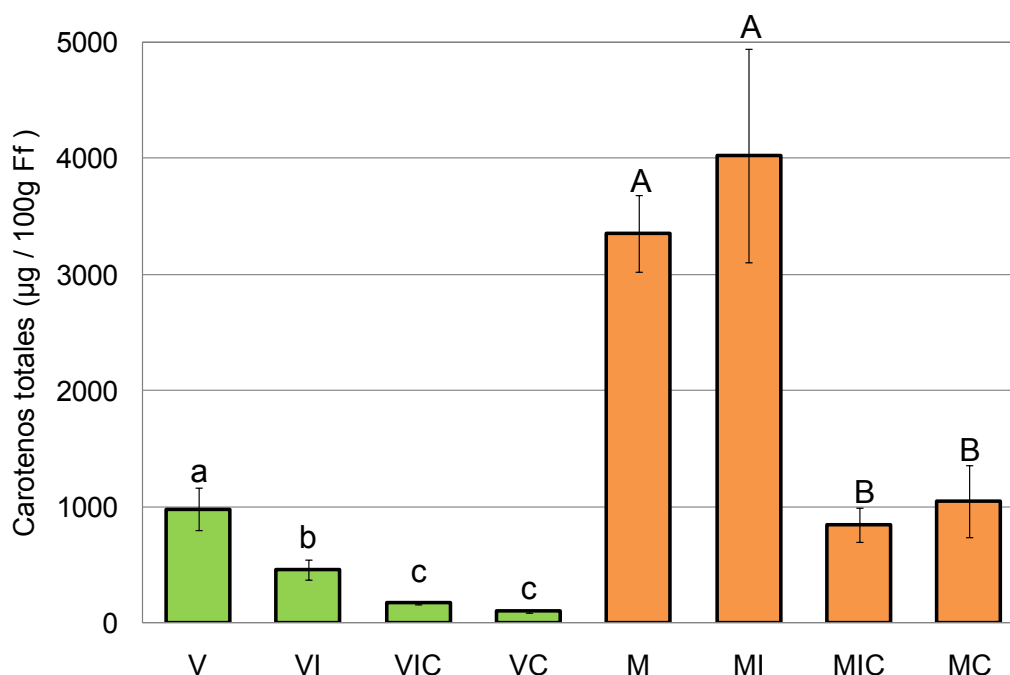


Figura 4.15: Carotenos totales en frutas verdes y maduras impregnadas con calcio y cocidas en almíbar con y sin tratamiento de impregnación previo.

El contenido de carotenos totales en la fruta fresca de mamón fue de 3348 ± 331 y 977 ± 184 $\mu\text{g} / 100 \text{ g Ff}$ para la fruta madura y la fruta verde respectivamente. En la Figura 4.15 se observan los valores de carotenos totales durante el proceso de elaboración y del mamón en almíbar de la fruta verde y madura con y sin tratamiento de impregnación. La temperatura moderada durante la impregnación con lactato de calcio durante 4 h no tuvo efecto significativo ($p < 0,05$) sobre el contenido de carotenos de la fruta madura pero sí sobre la fruta verde. La alta temperatura de cocción, disminuyó significativamente el contenido de carotenos en ambas frutas. En consecuencia, luego de la cocción la fruta pierde en promedio un 86 y 72% de estos nutrientes, en la fruta verde y madura respectivamente. Cabe destacar que el contenido de carotenos totales en la fruta madura cocida resultó similar o mayor que en la fruta fresca verde.

4.2.3 Análisis sensorial de mamón en almíbar

El mamón en almíbar es un producto que se consume como postre, principalmente en el noreste de nuestro país. Como se mencionó generalmente se elabora con la pulpa del fruto verde y contiene diferentes conservantes y colorantes en su formulación.

Una encuesta electrónica realizada sobre una población de 94 personas (Anexo II) reveló que la forma más frecuente de consumir la fruta es como mamón en almíbar. De hecho hubieron personas que sólo han consumido la fruta de esta forma y no consumen o no les agrada la fruta fresca. En cuanto a la frecuencia de consumo del producto, aproximadamente el 50% de los consumidores declaró consumir mamón en almíbar más de una vez al año. Otras formas de consumo del fruto fueron: la fruta con azúcar, en ensalada de fruta, jugos, licuados, tartas, mermeladas y fruta abrillantada. Del total de los encuestados, 26 elaboran mamón en almíbar casero, 20 de ellos declararon usar frutas de grado de madurez bajos como materia prima para la elaboración del producto, 18 utilizan ceniza o cal (hidróxido de calcio) en sus formulaciones como agente endurecedor de la fruta previo a la cocción y sólo 6 parten de frutas maduras.

Cuando se proponen cambios en el procesamiento de un alimento o durante el desarrollo de nuevos productos resulta importante conocer los atributos del alimento y las preferencias del consumidor sobre éstos o sobre productos similares. En este sentido en este apartado se presentan los resultados del análisis sensorial e instrumental de marcas comerciales de mamón en almíbar. Asimismo se exponen los resultados instrumentales y sensoriales de productos de elaboración propia, partiendo de frutas maduras con tratamientos de impregnación en sales de calcio previo a la cocción en almíbar.

4.2.3.1 Evaluación de marcas comerciales

Con el objetivo de definir las características que el consumidor espera del producto, se realizó un análisis sensorial e instrumental de cuatro marcas comerciales de mamón en almíbar disponibles en supermercados, el detalle de las mismas se presentó en la sección 3.8.2

En la Tabla 4.18 se presentan los resultados obtenidos a partir del ensayo de aceptabilidad sensorial de las mismas. El análisis se realizó con dos poblaciones de consumidores habituales del producto, compuestas por residentes de las ciudades de Puerto Esperanza (Misiones) y La Plata (Buenos Aires). Los valores informados son el promedio del total de los evaluadores (42) ya que al comparar estadísticamente los resultados obtenidos para cada ciudad, no se encontraron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre ellas para cada atributo estudiado.

En cuanto a los resultados del ensayo sensorial en primer lugar al evaluar la *aceptabilidad general* los consumidores no encontraron diferencias significativas entre

las marcas analizadas. De todos modos se debe mencionar que la dispersión de los valores de este atributo fue alta, mayor al 20%, lo cual puede enmascarar las posibles diferencias. Asimismo cuando los consumidores evaluaron el *sabor* de las muestras no encontraron diferencias significativas entre ellas ($p>0,05$), comportamiento atribuible particularmente al alto contenido de azúcar del alimento estudiado.

Por otro lado los atributos *textura* y *color* presentaron diferencias significativas entre marcas (Tabla 4.18), en consecuencia a partir de estos atributos se podrían detectar tendencias de preferencia en los consumidores. En ese sentido la muestra M2 fue la que mayor puntaje obtuvo de los consumidores, en particular este producto presentaba un color que se asemejaba al producto “casero” según las opiniones de los panelistas.

Tabla 4.18: Resultados del ensayo de evaluación sensorial de muestras comerciales de mamón en almíbar

Atributo	M1	M2	M3	M4
<i>Aceptabilidad general</i>	6,3 ^a	6,6 ^a	6,5 ^a	7,0 ^a
<i>Textura</i>	5,4 ^a	6,6 ^b	6,1 ^{ab}	6,6 ^b
<i>Color</i>	5,9 ^a	7,1 ^b	6,1 ^a	6,6 ^a
<i>Sabor</i>	6,2 ^a	6,4 ^a	6,2 ^a	6,7 ^a

Información complementaria de las marcas comerciales en Tabla 3.5.

Letras distintas en cada fila indican diferencias significativas entre las muestras ($p<0,05$).

En cambio la textura de la muestra M1 fue la menos aceptable por parte de los consumidores, marca que además a pesar de no presentar diferencias significativas en cuanto a *aceptabilidad general* fue la que presentó un menor puntaje en este atributo global (Tabla 4.18).

4.2.3.1.1 Relación entre atributos sensoriales y medidas instrumentales

En la Figura 4.16 se presenta a modo de ejemplo las curvas Fuerza-Distancia obtenidas a partir de los ensayos de punción para las cuatro marcas comerciales de mamón en almíbar estudiadas. Es notoria la diferencia entre la muestra M3 y las restantes presentando una mayor firmeza (F_{max}).

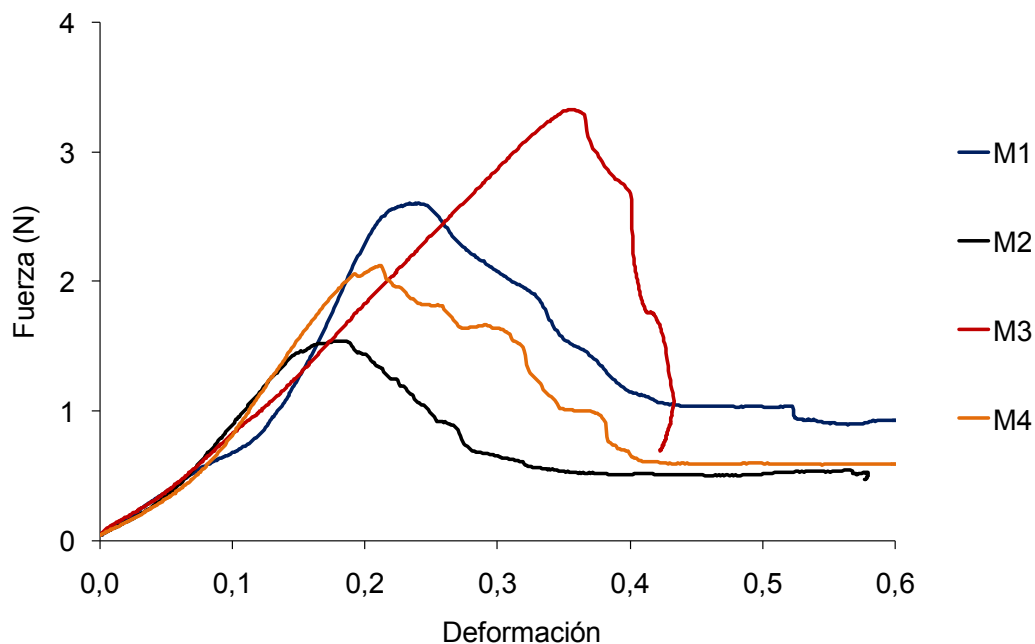


Figura 4.16: Curvas obtenidas del ensayo de punción de muestras comerciales de mamón en almíbar.

Los resultados obtenidos de los ensayos de textura se presentan en la Figura 4.17 donde se informa la F_{max} teniendo en cuenta el promedio de 18 determinaciones. Del análisis estadístico de estos valores podemos inferir que M2 resultó la muestra más blanda y M3 la más firme. Por otro lado M1 y M4 presentaron un valor intermedio de firmeza (F_{max}) no encontrándose diferencias significativas entre ellas ($p < 0,05$).

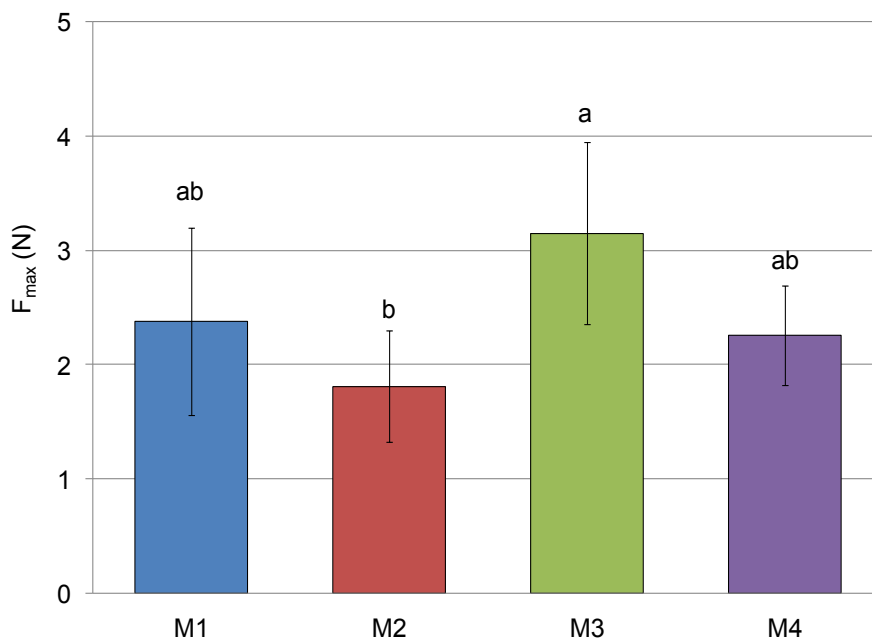


Figura 4.17: Firmeza de muestras comerciales de mamón en almíbar. M1 a M4. Información complementaria de las muestras en Tabla 3.5.

Sin embargo, al considerar la opinión del consumidor a pesar de que no se observó una correlación directa entre las medidas sensoriales e instrumentales de textura podemos concluir que prefirieron las muestras más blanda (M2) y de firmeza intermedia (M4).

Las medidas de color superficial mostraron diferencias en cuanto a la luminosidad (L^*) y los parámetros de cromaticidad (a^* y b^*) de las muestras analizadas (Tabla 4.19). Comparando estos valores con los resultados del análisis sensorial podemos inferir una preferencia hacia el producto más claro (mayor L^*) con menores tonos de rojo y amarillo (menores valores de a^* y b^*) de los cuatro analizados como es el caso de M2. Los valores del ángulo de color (Hue) y del $Chroma$ indicaron que los evaluadores prefirieron la muestra de color naranja menos intensa.

Tabla 4.19: Color superficial y sólidos solubles de muestras comerciales de mamón en almíbar.

	M1	M2	M3	M4
L^*	30,32±4,21 ^a	35,26±4,84 ^b	32,29±2,00 ^b	36,04±2,90 ^b
a^*	1,66±0,12 ^a	0,53±0,27 ^b	2,20±1,27 ^a	1,68±0,29 ^a
b^*	3,90±1,07 ^a	3,23±1,59 ^a	7,90±1,59 ^b	6,90±1,31 ^b
Hue	66,20±5,20 ^a	80,58±2,02 ^b	75,80±3,40 ^{bc}	75,96±3,28 ^c
$Chroma$	4,29±0,99 ^a	3,27±1,61 ^a	8,26±3,48 ^b	4,25±0,72 ^a
Sólidos (°Brix)	65,60±0,07 ^a	59,00±0,14 ^b	57,65±0,07 ^c	59,00±0,00 ^b

M1 a M4: Marcas comerciales de mamón en almíbar, ver información complementaria en Tabla 3.5.

Letras distintas en cada fila indican diferencias significativas entre las muestras ($p < 0,05$).

Por último las determinaciones de contenido de sólidos solubles se presentan en la Tabla 4.19. Se puede observar que la muestra M1 presentó el mayor contenido de sólidos solubles de las cuatro muestras analizadas.

Al comparar estos valores con los obtenidos en la evaluación sensorial en cuanto al atributo *sabor* (Tabla 4.18) se observó que el contenido de sólidos solubles no afecta la percepción que el consumidor tiene de este atributo.

Sin embargo este parámetro físico se debe tener en cuenta a la hora de definir el producto ya que según la legislación Argentina (ANMAT, 2015) cuando el producto se presenta en envase herméticamente cerrado y esterilizado en forma industrial la fase líquida deberá contener una cantidad de sólidos solubles no menor de 55 °Brix (medidos por refractometría según la escala Internacional para sacarosa). En cambio

cuando el producto se presenta en envase no hermético ni esterilizado en forma industrial la fase líquida deberá tener una cantidad de sólidos solubles no menor de 72 °Brix. Por lo tanto podemos decir que las marcas comerciales analizadas se encuentran dentro los rangos establecidos por la legislación para productos industrializados.

4.2.3.2 Análisis sensorial e instrumental de mamón en almíbar con diferentes pretratamientos

En este apartado se presentan los resultados de los estudios realizados sobre mamón en almíbar elaborado con seis diferentes tratamientos de impregnación. Dichos resultados derivan de ensayos realizados con un lote de frutas en el que se estudió las características sensoriales e instrumentales. El objetivo fue estudiar el efecto de la impregnación con sales de calcio sobre las características de calidad del mamón en almíbar, definir sus principales atributos sensoriales y estudiar la evolución de parámetros de calidad fisicoquímicos durante su elaboración.

4.2.3.2.1 Análisis descriptivo de mamón en almíbar

Teniendo en cuenta que la evaluación sensorial simultánea de seis muestras puede resultar una instancia agotadora, se realizó un ensayo preliminar con el fin de seleccionar cuatro de los seis productos originales a incluir en el análisis descriptivo. Un panel de 5 jueces con experiencia en evaluación sensorial de frutas procesadas evaluaron los atributos de seis muestras elaboradas con los siguientes tratamientos Glu4CA, Glu8CA; Glu24CA, Lac4CA, Lac8CA; Lac24CA. Los evaluadores no encontraron diferencias entre las muestras tratadas con lactato y gluconato de calcio durante 4 y 8 h. Por este motivo se seleccionaron los tratamientos Glu4CA, Glu24CA, Lac4CA y Lac24C para realizar el análisis sensorial descriptivo. El análisis descriptivo cuantitativo (QDA) se utilizó para identificar y cuantificar los atributos más representativos del mamón en almíbar de las muestras mencionadas.

4.2.3.2.1.1 Etapa de generación de descriptores:

En la primera sesión de la etapa desarrollo de descriptores del (QDA) los panelistas generaron los descriptores presentados en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20: Descriptores surgidos en la primera sesión del QDA.

Atributo	Descriptor
Apariencia	Intensidad del color, oscuro, claro, brillo, rojizo, producto fresco, estructura, forma, tamaño, rigidez, contracción
Textura	Turgencia, dureza, dureza externa/Interna, consistencia, resistencia a la presión, facilidad de disgregar o disolver en boca, gomosidad, masticabilidad, chicloso, tierno, firmeza, uniformidad, homogeneidad, resistencia al corte.
Sabor	Sabor a mamón, dulce, sabor a mamón en almíbar “tradicional”, intensidad de sabor a mamón.
Remembranza con otro alimento	Cereza en almíbar, gomitas azucaradas, zanahorias cocidas.

En la siguiente sesión de generación de descriptores los jueces volvieron a degustar las muestras y seleccionaron los atributos más representativos, consensuaron sus definiciones, junto con el líder del panel que definió el protocolo de evaluación de cada descriptor. En la Tabla 4.21 se presentan los atributos, sus definiciones y protocolo de evaluación.

Tabla 4.21: Atributos sensoriales, definición y protocolo de evaluación de mamón en almíbar.

Atributo Sensorial (Descriptor)	Definición	Protocolo de evaluación
<i>Apariencia</i>		
Color Naranja	Percepción visual que se genera al interpretar las señales nerviosas que envían los fotorreceptores en la retina del ojo.	Observar las referencias y luego evaluar el color.
<i>Textura Manual</i>		
Fuerza de compresión	Fuerza necesaria para comprimir la muestra.	Presionar la muestra en el centro con el dedo índice y evaluar la fuerza necesaria para comprimir la muestra.
Fuerza de corte	Fuerza necesaria para cortar la muestra.	Cortar la muestra con la parte lateral de la cuchara y evaluar la fuerza necesaria para cortar la muestra en dos mitades.
<i>Textura Bucal</i>		
Firmeza (1°mordida)	Fuerza requerida para comprimir completamente la fruta en almíbar entre los molares.	Colocar la muestra entre los molares y evaluar la fuerza requerida para comprimir la muestra (a mayor fuerza, mayor firmeza).
Trabajo Bucal (Masticadas)	Cantidad de masticadas (a una velocidad constante) requerida para degradar la muestra y dejarla lista para ser ingerida.	Masticar a una velocidad constante, evaluar la cantidad de masticadas necesarias para dejar la muestra lista para ingerir.
Firmeza externa/interna	Diferencia entre la dureza externa e interna del producto.	Evaluar el grado de diferencia de dureza entre la zona externa e interna de la muestra.
<i>Sabor</i>		
Sabor a Mamón fresco	Relacionado con el sabor característico de la fruta.	Probar la muestra y evaluar la intensidad del sabor a mamón fresco
Intensidad global del sabor	Impacto global de sabor.	Evaluar la intensidad del sabor global del alimento, cuantificando cuan invasivo resulta el sabor global en la boca.

4.2.3.2.1.2 Etapa de entrenamiento

Durante las sesiones de entrenamiento los evaluadores recibieron las cuatro muestras codificadas y midieron los atributos en una escala de 10 cm utilizando referencias para el máximo y mínimo de la escala cuando fue posible. En esta etapa se les permitió discutir los resultados para lograr consenso al asignar la puntuación de cada atributo. En la segunda sesión de entrenamiento, la mayoría de los evaluadores fue capaz de identificar y diferenciar las muestras con tratamiento de impregnación prolongados Lac24Ca y Glu24CA, refiriéndose a ellas con su codificación numérica.

4.2.3.2.1.3 Etapa de medición

La intensidad que le asignaron los evaluadores a los atributos seleccionados durante la etapa de medición del QDA se ilustran en la Figura 4.18. No se registraron diferencias significativas en los atributos “Color naranja”, ni “Intensidad global del sabor”, indicando que los resultados no dependen del tratamiento de impregnación. El atributo “Fuerza externa/interna”, se generó debido a que los evaluadores percibieron en las muestras una corteza dura y un centro más tierno, sin embargo no encontraron diferencias entre las muestras. Por el contrario los atributos relacionados con las otras características de textura (fuerza de compresión, firmeza y trabajo bucal) sí logran diferenciar los pretratamientos aplicados resultando las tendencias similares a las evaluadas con las medidas instrumentales de Firmeza y Trabajo. En cuanto al atributo “Sabor a mamón fresco” los evaluadores asignaron la mayor puntuación a la muestra tratada con gluconato de calcio durante 4 h (Glu4CA), no encontraron diferencias entre las muestras Lac4CA y Glu24CA asignándole la puntuación siguiente y la que menor valoración obtuvo fue la de tratamiento de impregnación más prolongado con lactato de calcio (Lac24CA). Esto podría deberse a que las concentraciones crecientes de calcio en el mamón enmascaran el sabor original de la fruta o que se perdieran algunos componentes hidrosolubles implicados en el sabor, durante el proceso de impregnación. En el atributo “Intensidad global del sabor” en cambio los evaluadores no percibieron diferencias, esto se puede atribuir al alto contenido de azúcar del mamón en almíbar.

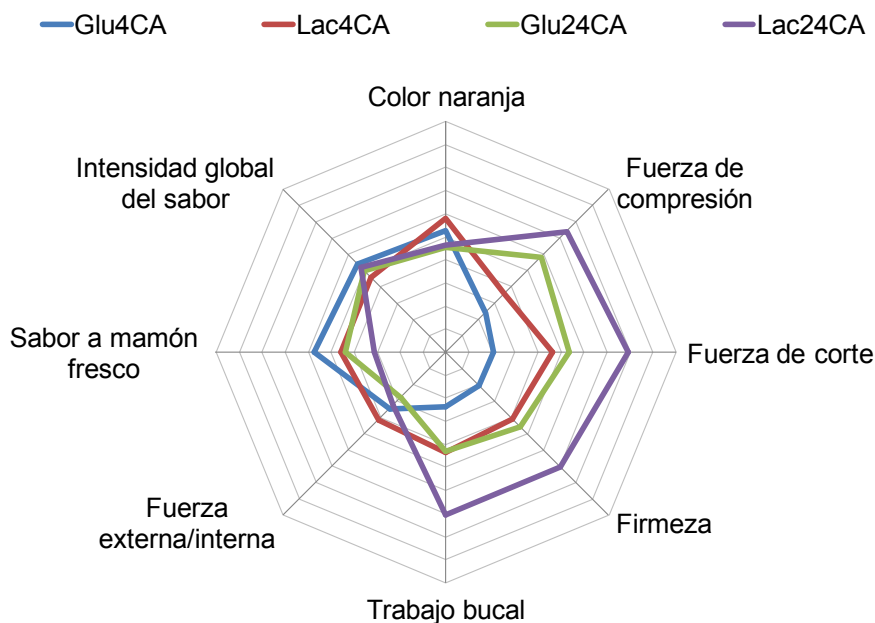


Figura 4.18: Puntaje de los atributos medidos en el QDA. Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.2.

4.2.3.2.2 Relación entre atributos sensoriales y medidas instrumentales

Se evaluaron las propiedades instrumentales de los productos durante el proceso de elaboración y luego de siete días de almacenamiento ($8\pm 1^{\circ}\text{C}$).

En la Tabla 4.22 se presentan la puntuación de los atributos asignado por los evaluadores y los parámetros medidos instrumentalmente que pueden estar relacionados.

Tabla 4.22: Valores medios \pm DS de los atributos sensoriales y fisicoquímicos de mamón en almíbar con distintos pretratamientos.

Atributo/Muestra	Glu4CA	Lac4CA	Glu24CA	Lac24CA
<i>Atributos sensoriales</i>				
Color naranja	5,28 \pm 1,83 ^a	5,83 \pm 1,31 ^a	4,56 \pm 1,70 ^a	4,65 \pm 1,72 ^a
Fuerza de compresión	2,42 \pm 1,33 ^a	3,55 \pm 1,77 ^b	5,83 \pm 1,37 ^c	7,40 \pm 1,42 ^d
Fuerza externa/interna	3,46 \pm 2,37 ^a	4,13 \pm 1,77 ^a	2,80 \pm 1,07 ^a	3,26 \pm 1,94 ^a
Fuerza de corte	2,05 \pm 0,94 ^a	4,60 \pm 1,84 ^b	5,32 \pm 1,54 ^b	7,88 \pm 0,97 ^c
Firmeza	2,01 \pm 1,06 ^a	4,07 \pm 1,53 ^b	4,53 \pm 1,55 ^b	6,98 \pm 1,47 ^c
Trabajo bucal	2,37 \pm 0,99 ^a	4,35 \pm 1,76 ^b	4,29 \pm 1,48 ^b	7,01 \pm 1,14 ^c
Sabor a mamón fresco	5,73 \pm 1,43 ^a	4,56 \pm 1,62 ^b	4,35 \pm 1,74 ^b	3,13 \pm 1,59 ^c
Intensidad global del sabor	5,40 \pm 1,74 ^a	4,60 \pm 1,42 ^a	5,00 \pm 1,81 ^a	5,20 \pm 2,47 ^a
<i>Atributos instrumentales</i>				
Hue	49,76 \pm 6,68 ^a	52,65 \pm 3,30 ^a	53,88 \pm 1,28 ^a	54,59 \pm 2,18 ^a
Firmeza (N)	0,40 \pm 0,08 ^a	1,09 \pm 0,37 ^b	1,02 \pm 0,37 ^b	1,37 \pm 0,27 ^b
Trabajo (N.mm)	1,39 \pm 0,24 ^a	4,86 \pm 0,86 ^b	5,62 \pm 2,00 ^b	10,87 \pm 2,80 ^c
°Brix	57,25 \pm 0,35 ^a	56,25 \pm 0,35 ^a	56,50 \pm 0,71 ^a	56,75 \pm 0,35 ^a
Carotenos totales (ug/100g ff)	62,72 \pm 10,25 ^a	30,93 \pm 1,67 ^a	74,03 \pm 3,25 ^a	56,40 \pm 30,98 ^a
Humedad (% bh)	37,66 \pm 010 ^a	39,82 \pm 287 ^a	35,89 \pm 037 ^a	36,83 \pm 182 ^a

Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.2.
 Letras diferentes en la misma fila indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

Puede destacarse la alta correlación encontrada entre pares de atributos sensoriales y su correspondiente atributo medido instrumentalmente. Por ejemplo los resultados de trabajo bucal y trabajo y firmeza instrumental y sensorial se relacionan linealmente con valores de R^2 de 0,99 y 0,88 respectivamente. Así mismo el *Hue* y *Color naranja* se relacionan linealmente con un valor de R^2 de 0,91.

En la Tabla 4.23 se presentan la evolución del contenido de sólidos solubles, la humedad, el peso y el espesor durante la elaboración de mamón en almíbar recién elaborado y luego de 7 días de almacenamiento.

Tabla 4.23: Contenido de sólidos solubles, humedad, peso y encogimiento de papaya fresca impregnada, cocida y almacenada en almíbar durante 7 días.

Tratamiento	Sólidos solubles (°Brix)	Humedad (% b h)	Peso (g)	Encogimiento (e)
Ff	10,58±034 ^a	86,10±110 ^a	5,48±0,11 ^{ac}	1,00±0,02 ^a
C	38,50±071 ^b	52,35±098 ^b	3,27±0,24 ^b	0,41±0,05 ⁱ
CA	61,50±071 ^c	24,31±168 ^c	3,09±0,12 ^b	0,36±0,04 ⁱ
Glu4			5,24±0,09 ^{ac}	0,96±0,06 ^{ab}
Glu4C	36,25±0,35 ^d	52,24±0,26 ^b	3,80±0,76 ^d	0,51±0,08 ^h
Glu4CA	57,25±0,35 ^e	37,66±0,10 ^{de}	4,61±0,58 ^e	0,70±0,10 ^{efg}
Lac4			5,21±0,13 ^{ac}	0,96±0,06 ^{ab}
Lac4C	44,25±0,35 ^f	51,84±2,88 ^b	4,13±0,24 ^{df}	0,66±0,07 ^g
Lac4CA	56,25±0,35 ^g	39,82±2,86 ^e	5,17±0,39 ^{ac}	0,75±0,06 ^e
Glu8			5,31±0,18 ^{ac}	0,93±0,04 ^{bc}
Glu8C	32,00±0,71 ^h	46,84±1,43 ^{fg}	4,42±0,45 ^{ef}	0,68±0,07 ^{fg}
Glu48A	57,25±0,35 ^e	36,34±0,10 ^d	5,60±0,44 ^c	0,73±0,06 ^{ef}
Lac8			5,60±0,22 ^c	0,98±0,02 ^{ab}
Lac8C	43,00±0,71 ⁱ	43,99±4,60 ^f	5,27±0,19 ^{ac}	0,82±0,06 ^d
Lac8CA	57,25±035 ^e	36,37±2,74 ^d	6,59±0,21 ^{gh}	0,93±0,06 ^{bc}
Glu24			5,38±0,06 ^{ac}	0,93±0,04 ^{abc}
Glu24C	34,25±0,35 ^j	49,34±0,66 ^{bg}	5,13±0,58 ^a	0,69±0,08 ^{efg}
Glu24CA	56,50±0,71 ^{ge}	35,89±0,37 ^d	6,78±0,45 ^g	0,91±0,04 ^{bc}
Lac24			5,39±0,27 ^{ac}	0,94±0,03 ^{abc}
Lac24C	42,25±0,35 ⁱ	51,41±1,44 ^b	6,17±0,48 ^{hi}	0,88±0,08 ^{cd}
Lac24CA	56,75±0,35 ^{ge}	36,83±1,81 ^{d^{ef}}	6,15±0,53 ⁱ	0,94±0,03 ^{abc}

Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.2.

Letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa (p<0,05).

Se observa un efecto protector del calcio en el encogimiento y el peso de las muestras después de la cocción y el almacenamiento siendo más notable este efecto cuando se utilizó lactato de calcio y el mayor tiempo de impregnación.

Los resultados indican que la cocción y el almacenamiento de las frutas maduras de papaya producen una deshidratación con una reducción del contenido de agua de 54 - 72% respecto de la fruta fresca. El contenido de sólidos solubles aumenta entre 3 y 4 veces luego de la cocción y se acerca a la concentración del líquido de cobertura luego de los 7 días de almacenamiento.

El contenido de carotenos totales promedio en la fruta fresca de mamón fue de 3321±627µg/100 g Ff. Resultados similares fueron reportados por De Almeida Mélo y

col. (2006), indicando 4396 y 4638 $\mu\text{g}/100\text{ g Ff}$ para las variedades Formosa y Hawai respectivamente. En la Figura 4.19 se observan los valores de carotenos totales ($\mu\text{g}/100\text{ g Ff}$) durante el proceso de elaboración y el almacenamiento del mamón en almíbar para los distintos pretratamientos empleados en este estudio. En la misma puede observarse que los tratamientos de impregnación de 4 horas no tuvieron efecto sobre el contenido de carotenos, sin embargo los tratamientos de 8 y 24 h disminuyeron en un 33 y un 45% el contenido de carotenos totales de la fruta fresca, respectivamente. Posiblemente por efecto de exposición más prolongada a la temperatura de la solución de impregnación (45 °C). El contenido de carotenos totales disminuye aún más luego por efecto de la temperatura de cocción y durante el

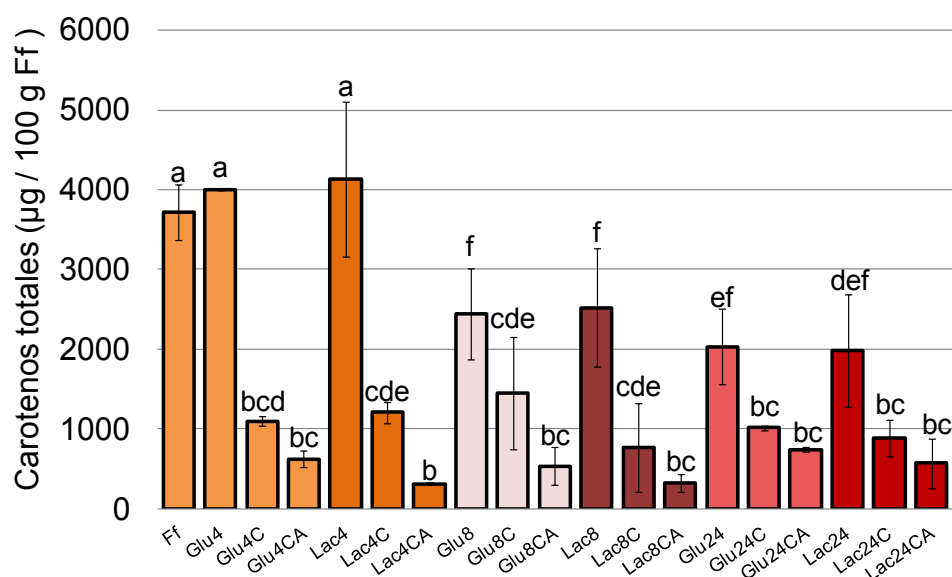


Figura 4.19: Contenido de carotenos totales y luminosidad de muestras de papaya fresca impregnadas cocidas y almacenadas en almíbar durante 7 días. Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.2.

En la Figura 4.20 se presentan los parámetros de color de las muestras de mamón en almíbar elaboradas. Las muestras no presentaron diferencias significativas en los parámetros de color *Hue* y *Chroma*. Las muestras Glu4CA fueron las que presentaron mayor valor de luminosidad (L^*) y un menor cambio de color global (ΔE) respecto de la fruta fresca. Este resultado podría estar relacionado con los resultados del test de ordenamiento por preferencia en el cual los consumidores asignaron el primer orden de preferencia global a las muestras elaboradas con un pretratamiento de 4 h en gluconato de calcio (Glu4CA).

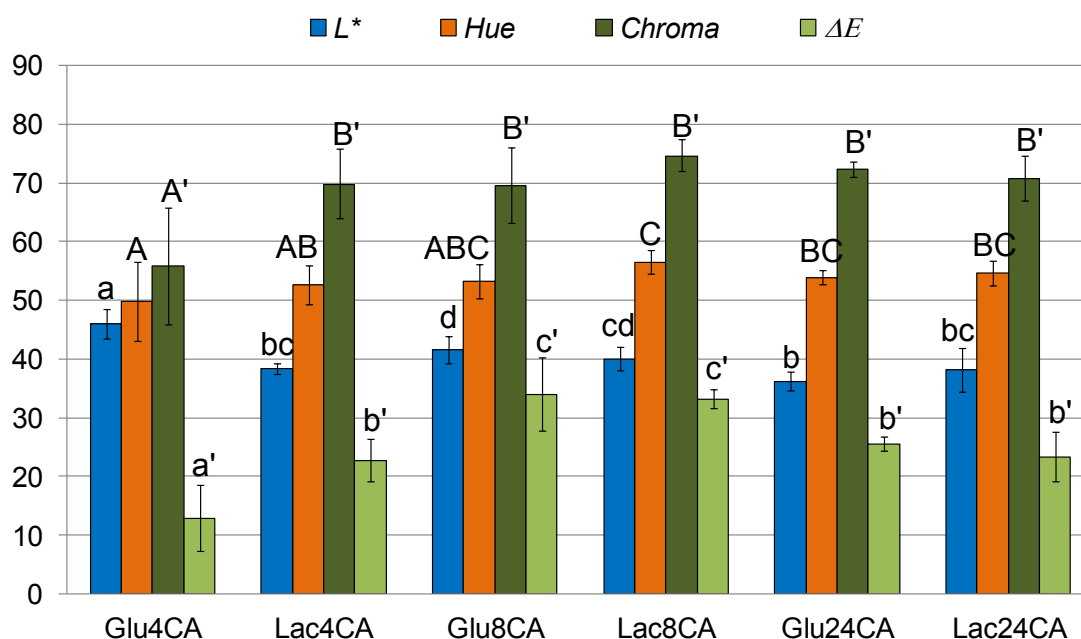


Figura 4.20: Parámetros de color de muestras de papaya en almíbar. Condiciones operativas de los distintos tratamientos en Tabla 3.2.

4.2.3.3 Test de ordenamiento por preferencia

Mediante el análisis QDA se identificaron y midieron los atributos sensoriales más adecuados para el mamón en almíbar sin embargo este análisis no brinda información sobre la preferencia de los consumidores sobre las muestras estudiadas. En este sentido se realizó un test de ordenamiento por preferencia con el objetivo de completar el estudio. En la Tabla 4.24 se presentan los resultados del test de ordenamiento por preferencia de las cuatro muestras, los evaluadores ordenaron las muestras asignando el primer orden a la que más les agradó y el último orden a la que les gustó menos. Para esta evaluación se tuvieron en cuenta los atributos *Textura*, *Sabor* y *Preferencia global*. Los evaluadores asignaron el primer orden del ranking al mamón en almíbar elaborado con el pretratamiento con gluconato de calcio durante 4 horas en todos los atributos (textura, sabor y preferencia global) este resultado según comentarios de los propios evaluadores puede estar relacionado con que fueron las que conservaron en mayor medida las características de la fruta fresca (La firmeza instrumental presentó valores de $0,24 \pm 0,07$ N en fruta fresca y $0,33 \pm 0,26$ N en fruta cocida sin pretratamiento) en cuanto a textura. El último lugar en el ranking lo obtuvo el mamón en almíbar elaborado con lactato de calcio durante 24 hs posiblemente por ser el tratamiento que más modifica las características tanto físicas como sensoriales de firmeza y trabajo bucal respecto de la fruta fresca o en almíbar elaborada sin pretratamiento. Algunos evaluadores comentaron “sabor a mamón” “sabor fresco”

“sabor natural” en referencia a las muestras Glu4CA y un sabor “diferente” en las muestras Lac24CA.

Tabla 4.24: Orden de preferencia \pm DS de los atributos sensoriales de mamón en almíbar con distintos pre-tratamientos (media de 19 panelistas).

Muestra/Atributo	Textura	Sabor	Preferencia global
Glu4CA	1,53 ^a	1,47 ^a	1,53 ^a
Lac4CA	2,26 ^{ab}	2,63 ^{bc}	2,42 ^b
Glu24CA	2,68 ^b	2,58 ^{cd}	2,53 ^b
Lac24CA	3,53 ^c	3,42 ^d	3,63 ^c

Letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

4.2.4 Conclusiones

Los resultados indicaron que mediante tratamientos de impregnación previos a la cocción es posible obtener mamón en almíbar con propiedades nutritivas adicionales y de mayor resistencia mecánicas que si se parte de la fruta fresca.

Como se discutió en secciones anteriores, el nivel de calcio alcanzado en la etapa de impregnación depende principalmente de la fuente mineral. Independientemente de la sal de calcio utilizada en el pretratamiento, la cocción siempre presentó un impacto negativo sobre la retención de calcio: el contenido de calcio disminuyó entre 9% y 37% del calcio incorporado. Sin embargo el contenido de calcio de la fruta cocida fue hasta 6 veces más alto que en la fruta fresca.

Además la etapa de cocción en almíbar ha tenido un efecto notable en la firmeza del tejido de manera que la fruta cocida resultó más firme y elástica que la fruta fresca. Asimismo, si bien no se registró efecto significativo de los tratamientos de impregnación en el color de la superficie, la cocción generó un producto con tonalidades más rojizas que la fruta fresca e impregnada. Se observó además un efecto protector del calcio sobre la pérdida de peso y el volumen. El contenido de carotenos disminuyó drásticamente durante la cocción en almíbar, pero no se registraron diferencias significativas en el contenido de carotenos de las muestras tratadas con diferentes sales de calcio.

Respecto del efecto del grado de madurez de la fruta sobre la calidad final del alimento, se encontró que aun cuando el contenido de calcio en el producto elaborado (fruta en almíbar) a partir de papaya verde y madura presentó poca diferencia, el uso de la fruta madura permitió la obtención de un producto con firmeza notablemente mayor que el producto resultante de la fruta verde, como así también color más

intenso y mayor contenido carotenos. En la fruta verde se produce una gran pérdida de firmeza por efecto de la cocción. Estos resultados señalaron que la maduración de la fruta es un atributo favorable para la calidad final del mamón en almíbar.

De los resultados del estudio sensorial e instrumental de marcas comerciales de mamón en almíbar derivó que los consumidores habituales del producto ponen especial atención a los atributos de color y textura.

Los resultados del análisis sensorial descriptivo de papaya madura en almíbar, con cuatro tratamientos de impregnación diferentes (4 y 24 h de impregnación en gluconato y lactato respectivamente) señalaron que las sales de calcio empleadas no imparten sabores extraños al producto pero tienen diferente efecto sobre los atributos “firmeza” y “sabor a mamón fresco”. Así, los catadores señalaron que las muestras con 24 h de impregnación en lactato de calcio son las que presentaron mayor firmeza; sin embargo no detectaron diferencias significativas de estos atributos entre las muestras con 4 h de impregnación en lactato y aquellas con 24 h en gluconato, resultados estos coincidentes con las medidas instrumentales de propiedades mecánicas.

En el test de ordenamiento por preferencia los evaluadores ubicaron en primer lugar el producto pretratado por 4 h en solución de gluconato de calcio agregando que éste es el que retiene en mayor medida las características sensoriales de la fruta fresca. No obstante estos resultados podrían ser diferentes con otro panel de evaluadores.

SECCIÓN III.

CONGELACIÓN

SECCIÓN III. CONGELACIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la congelación de mamón con diferentes tratamientos previos de deshidratación osmótica e impregnación con calcio, aplicando tres métodos de congelación distintos: en corriente de aire (túnel de congelación), en aire estanco (freezer domiciliario) y por inmersión en N_2 líquido. Entre los cambios inducidos durante la congelación de frutas, es difícil precisar las propiedades relacionadas con la variación de la calidad y predecir dichos cambios. Las mismas dependen principalmente del tipo de fruta (Chassagne-Berces y col., 2010). En este sentido, la estructura, las propiedades mecánicas, el color, el exudado y la aceptabilidad sensorial fueron estudiados en cilindros de papaya congelados, previamente impregnados con calcio o deshidratados osmóticamente.

Asimismo se evaluó el efecto de los dos pretratamientos en el tiempo de congelación del producto.

4.3.1 Congelación de papaya por diferentes métodos

El objetivo de esta etapa de estudio fue evaluar la incidencia de los pretratamientos de impregnación con calcio y deshidratación osmótica (DO) sobre el exudado, el color, las propiedades mecánicas y el tiempo de congelación de cilindros de papaya, aplicando diferentes métodos de la congelación. En el Capítulo 3 (Tabla 3.4) se detallan los tratamientos estudiados y su denominación.

En primera instancia, se evaluó el efecto de la congelación en nitrógeno líquido (N_2), túnel de congelación (T) y freezer domiciliario (FD) sobre cilindros de papaya frescos e impregnados con calcio. De estas experiencias resultó que los métodos más apropiados para la congelación de la fruta de papaya de esa geometría y tamaño fueron T y FD. En el caso del N_2 la mayoría de las muestras sufrieron agrietamiento durante la congelación, razón por la cual no fue posible medir sus parámetros de calidad. Este fenómeno puede deberse a la corteza en la superficie del producto que se forma al inicio de la congelación y actúa como un caparazón que impide una expansión adicional del volumen cuando la porción interna de material sin congelar es sometido al cambio de fase. Agnelli y Mascheroni (2002) observaron este fenómeno en la superficie de champiñones durante la congelación en nitrógeno líquido. Asimismo puede deberse a la cinética del fenómeno (tiempos de congelación muy pequeños, entre 3-8 s), la gran diferencia de temperatura entre el producto y el medio refrigerante representa una gran fuerza impulsora para la transferencia de calor, lo que podría

producir un gradiente de temperaturas en el interior de la fruta suficiente para dañar físicamente el tejido. Similarmente, Chassagne-Berces y col. (2009) estudiaron el efecto de la congelación-descongelación por distintos métodos (-20°C , -80°C y -196°C) sobre la textura, la estructura celular y la composición de la pared celular de tejidos de manzana. Los autores registraron agrietamiento en muestras congeladas por inmersión en N_2 y lo relacionaron con una rápida formación de una capa externa de hielo. El agrietamiento aparece sobre todo a nivel de los haces vasculares, donde el tamaño de las células es menor. Asimismo explicaron que el fenómeno puede deberse a la cinética de transferencia de calor. Sobre la base de la medición de la temperatura en el centro del cilindro de manzana durante la simulación de transferencia de calor transitoria obtuvieron números de Biot (resistencia interna/resistencia externa) de 0,03 a 0,1 en la congelación a -20°C y -80°C respectivamente, mientras que durante la congelación por inmersión en N_2 el número de Biot resultó mayor a 0,1 (cercano a 1). Para números de Biot por debajo de 0,1, el gradiente de temperatura en el interior del producto es despreciable y no se induce la rotura. Pese a su pequeño tamaño (1,2 cm de diámetro) cuando el cilindro es inmerso a -196°C , la intensidad de la conducción dentro del producto sigue siendo baja en relación a la intensidad de la convección, sin embargo, el gradiente térmico resultante provoca daño estructural macroscópico.

En la Tabla 4.25 se presentan los valores de humedad, pH, a_w y contenido de sólidos solubles de las frutas frescas utilizados durante el estudio de congelación, se observan los valores medios sobre 10 frutas y la desviación estándar.

Tabla 4.25: Características del lote de papaya utilizado en los estudios de congelación.

Sólidos Solubles (°Brix)	pH	a_w	Humedad (g/100g)
8,87±0,66	5,51±0,11	0,994±0,001	89,97±1,47

4.3.1.1 Curvas de congelación

La curva de congelación, temperatura versus tiempo, representa gráficamente el proceso de congelación de un alimento. La forma de la curva depende del método de congelación, tamaño, forma, composición química y propiedades físicas del producto, y de su envase.

El alimento fresco puede ser considerado como una matriz sólida impregnada por una solución donde el agua es el solvente y otros componentes (proteínas, hidratos de carbono, minerales) son los solutos. En las Figuras 4.21 y 4.22 se presentan, a modo ilustrativo, las curvas de congelación de agua destilada (100 ml en

recipiente plástico) obtenida durante la calibración de las termocuplas y de un cilindro de mamón fresco (3 y 1 cm de diámetro y altura) obtenida registrando la temperatura con termocuplas durante la congelación en un freezer de tipo domiciliario (FD). El enfriamiento del agua (Figura 4.21) incluye una primera etapa de remoción del calor sensible (A-S), la temperatura cae por debajo de 0 °C, este fenómeno se conoce como subenfriamiento y es necesario para la nucleación. La nucleación es la combinación de moléculas de tamaño suficiente que sirven de germen para el crecimiento de los cristales, ya que logran acomodarse de forma de crear el cristal de hielo venciendo una determinada barrera de energía. El Punto S indica la temperatura de subenfriamiento del líquido antes que la cristalización comience. El abrupto incremento de la temperatura de S a B se debe a la liberación del calor de solidificación y representa el comienzo de la formación de hielo. La temperatura en el punto B se conoce como temperatura de inicio de congelación o temperatura de cristalización (T_{cr}). Una vez que la formación del hielo comienza se produce el equilibrio sólido-líquido y la temperatura se mantiene constante hasta que toda el agua se convierte en hielo (B-C). En la congelación del agua pura el cambio de fase se produce a una temperatura constante (0 °C a 1 atm). La sección B-C representa en el agua el tiempo durante el cual los cristales de hielo crecen. Si se continúa eliminando calor del sistema se produce el enfriamiento del agua hasta la temperatura del medio (Sección C-D). En la curva de congelación del mamón (Figura 4.22), también puede observarse el fenómeno de subenfriamiento. El valor necesario de subenfriamiento depende de la velocidad de enfriamiento y de características físicas del sistema que permite que los núcleos originales se formen con mayor o menor facilidad. El punto B representa la temperatura inicial de congelación de la fruta. Se observa que la cristalización comienza a una temperatura inferior a la del agua pura. La pendiente negativa de (B-C) en la curva de congelación de la fruta (Figura 4.22) se debe a que se produce un aumento gradual de la concentración de solutos a medida que el agua es separada del sistema en forma de hielo. La solución remanente es cada vez más concentrada y su punto de congelación sigue disminuyendo.

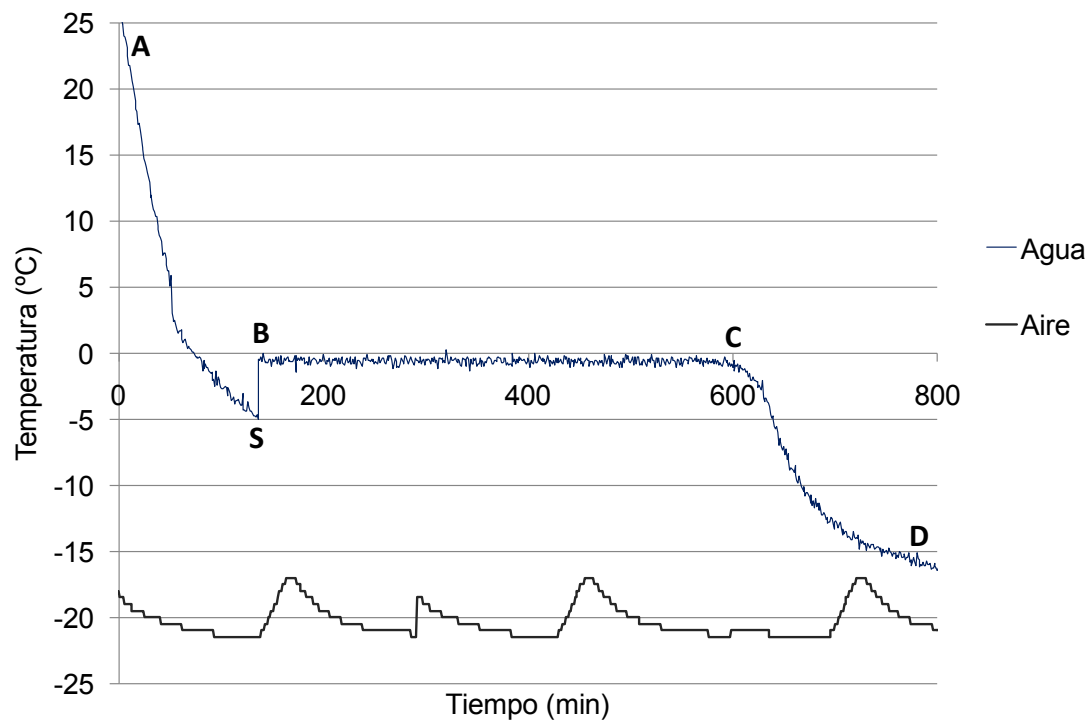


Figura 4.21: Curva de congelación de una muestra de agua destilada, en freezer domiciliario FD.

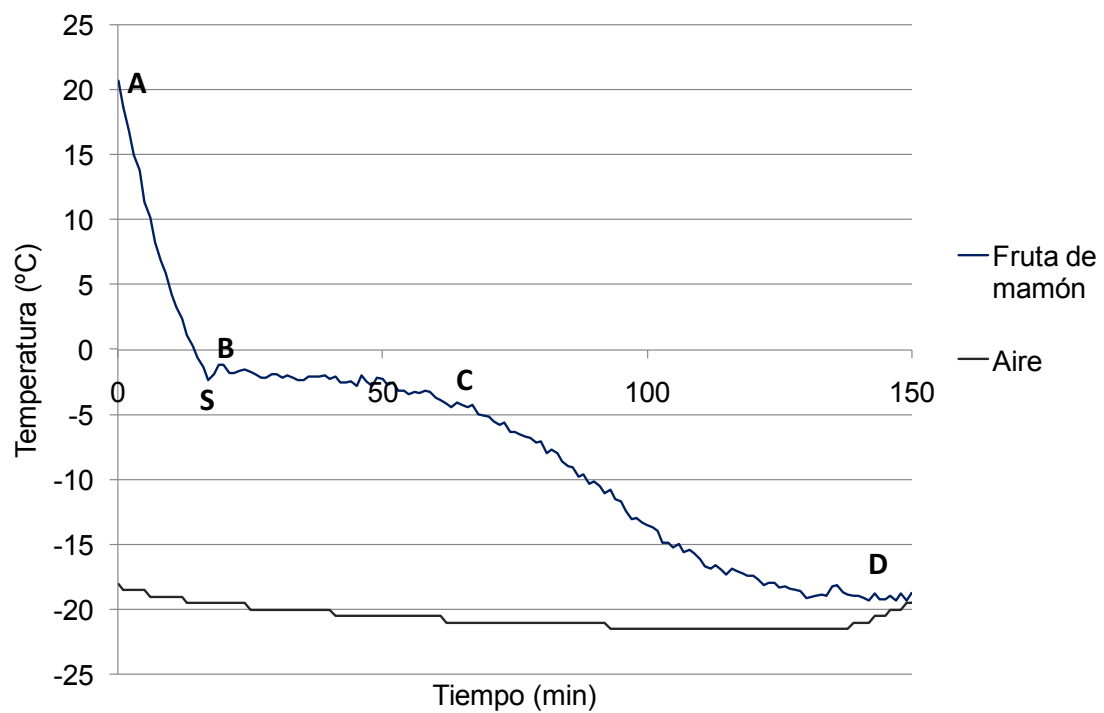


Figura 4.22: Curva de congelación de un cilindro de mamón, en freezer domiciliario FD.

Durante la congelación en túnel (Figura 4.23) se observó que se produce un descenso de la temperatura de inicio de congelación (T_{cr}) debido a la presencia del calcio y que el tiempo de impregnación no modifica el perfil de temperatura. Los valores de T_{cr} se encontraron entre $-1,71$ y $-2,44$ °C, resultados similares a los publicados por Telis y col. (2007) que reportaron la temperatura de inicio de congelación de pulpa de papaya $-1,24$ °C (88,2% de humedad) y de mango $-1,69$ (84,4% de humedad).

Las curvas experimentales de congelación también indican que la congelación es sensiblemente más rápida en las muestras impregnadas con calcio que en la fruta fresca. Sin embargo, los valores medios de la conductividad térmica (Tabla 4.26) medida tanto en fruta fresca como en fruta pretratada y congelada, no indicaron un efecto significativo del calcio sobre esta propiedad termofísica.

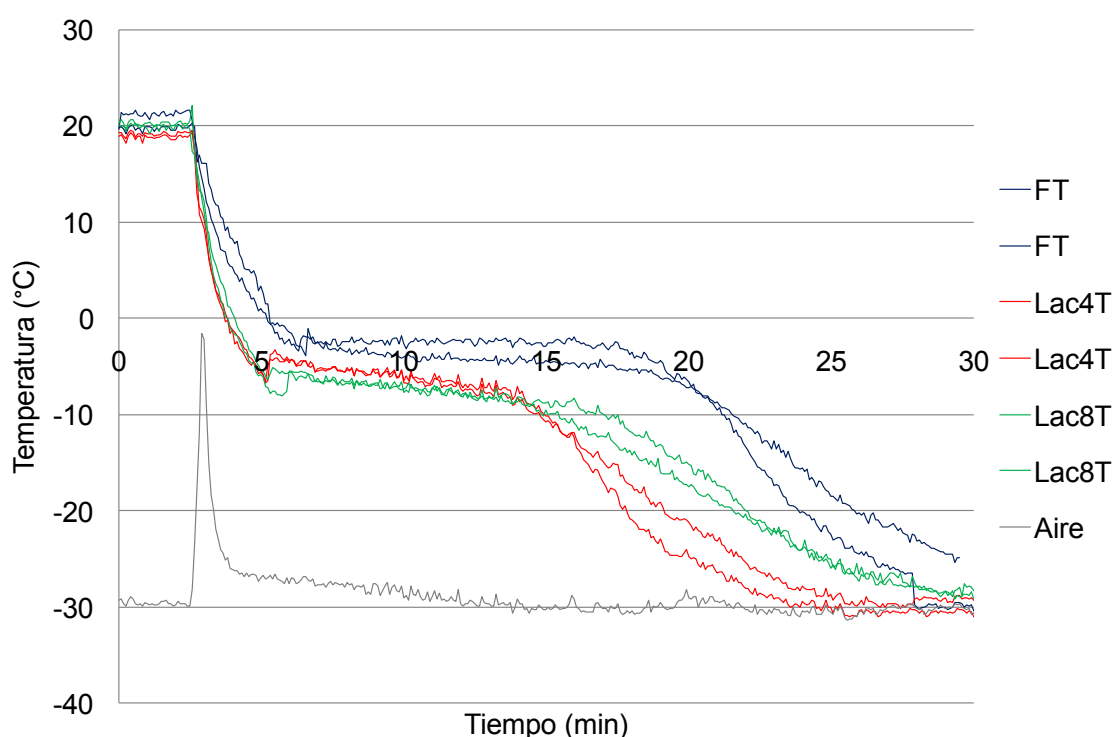


Figura 4.23: Curvas de congelación de cilindros de papaya impregnados 4h (Lac4T) y 8 h (Lac8T) con lactato de calcio en túnel de congelación (T).

En la Figura 4.24 pueden observarse el comportamiento durante la congelación en túnel de cilindros de papaya frescos y tratados durante 4 h en una solución isotónica sin calcio a 45 °C (Isot4T). Puede observarse una disminución del tiempo de congelación en las muestras Isot4T. Con esto se podría inferir que la disminución en el tiempo de congelación se debe a un cambio en la estructura de la fruta producida por la temperatura y la solución acuosa y no por la presencia de calcio. En la congelación lenta (FD), las curvas de congelación de frutas frescas (FFD) y tratadas en solución isotónica (Isot4FD) resultaron similares.

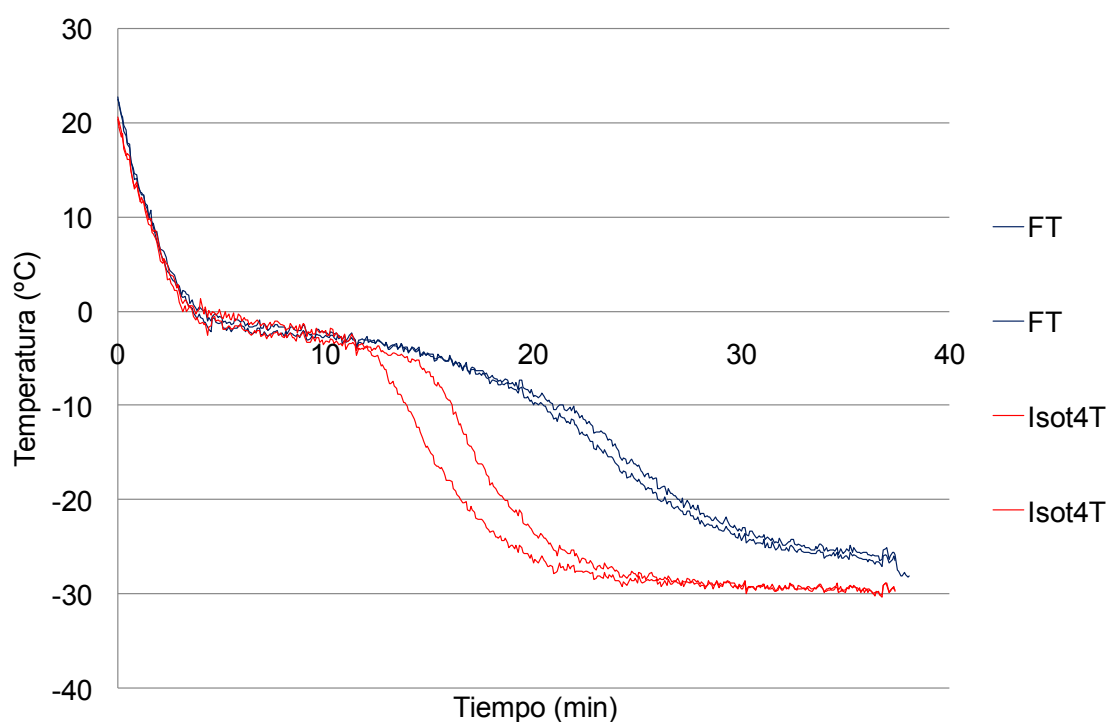


Figura 4.24: Curvas de congelación en túnel de cilindros de papaya frescos y tratados en una solución isotónica sin calcio durante 4 h (Isot4T)

Durante la congelación en freezer domiciliario (FD) el comportamiento de las curvas de congelación de papaya fresca e impregnada con calcio resultó similar (Figura 4.25).

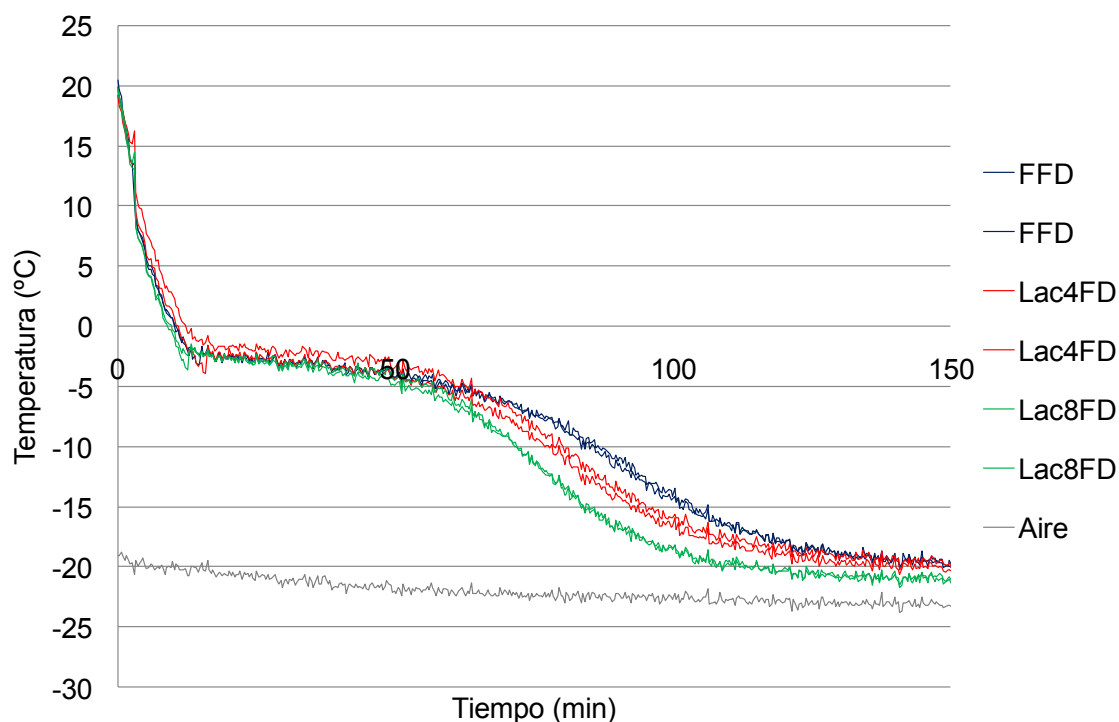


Figura 4.25: Curvas de congelación de cilindros de papaya impregnados 4h (Lac4FD) y 8 h (Lac8FD) con lactato de calcio en freezer domiciliario (FD).

Se observó una disminución del tiempo de congelación debido al tratamiento de impregnación (111,3, 103,8 y 89,40 min para FFD, Lac4FD y Lac8FD). Por el contrario, no se observó efecto del tratamiento sobre la temperatura de inicio de congelación.

En las figuras 4.26 se presentan nuevamente las curvas de congelación en túnel (congelación rápida) y en freezer domiciliario (congelación lenta), incluyendo las muestras pretratadas con gluconato de calcio. Se observa en las mismas nuevamente que la presencia de calcio en las muestras disminuye el tiempo de congelación durante la congelación rápida (T), sin evidenciar diferencias respecto de las sales empleadas en el tratamiento de impregnación. Mientras que durante la congelación lenta (FD) no se han detectado diferencias entre los distintos tratamientos, independientemente de las sales empleadas durante el tratamiento de impregnación.

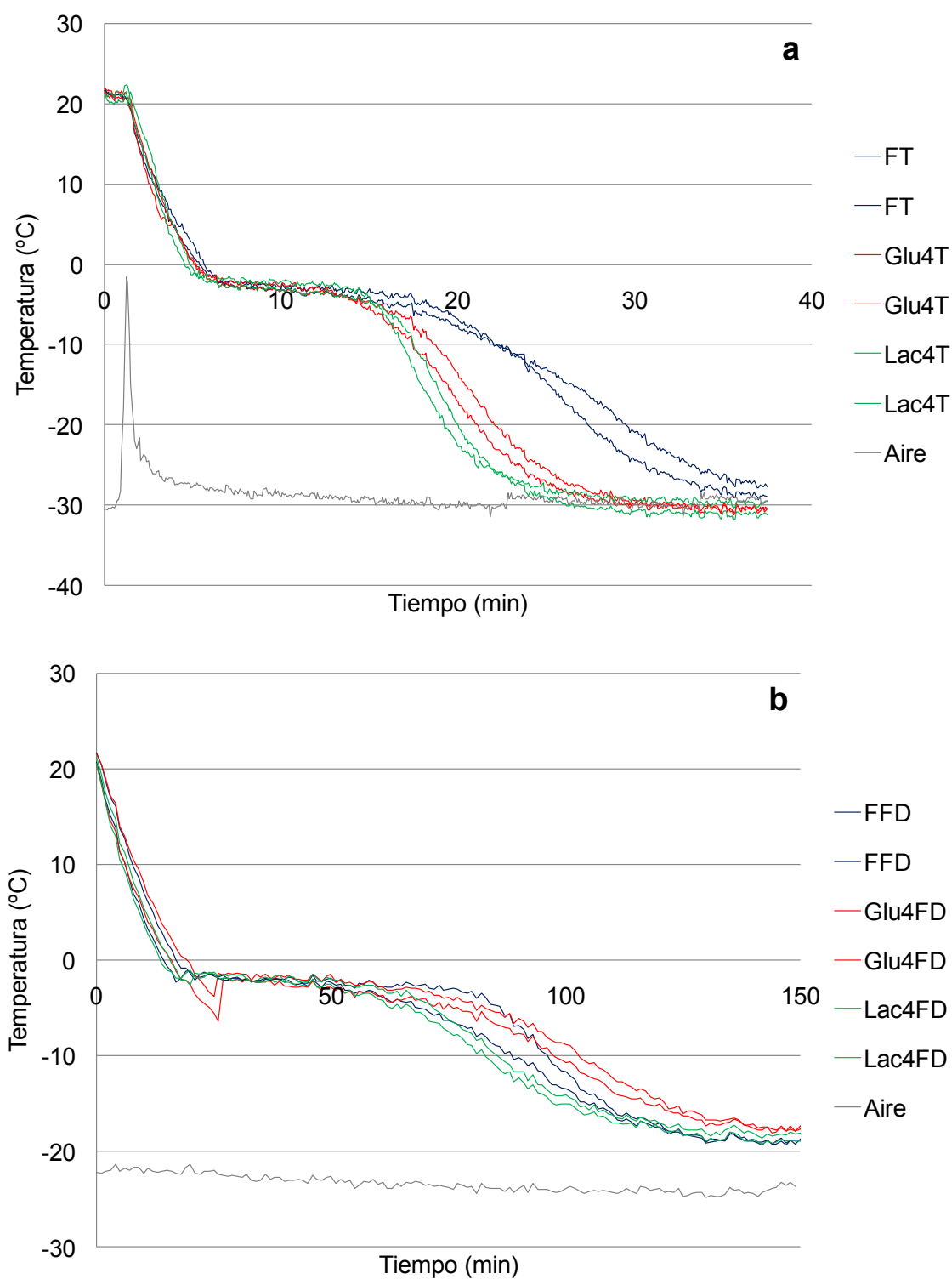


Figura 4.26: Curvas de congelación de cilindros de papaya frescos (FT y FFD) e impregnados 4 h con gluconato (Glu4T y Glu4FD) y lactato de calcio (Lac4T y Lac4FD) en túnel (a) y en freezer domiciliario (b).

Por otra parte, es sabido que la deshidratación osmótica se aplica en frutas como tratamiento previo a la congelación con la finalidad de ahorrar energía durante el proceso de congelación dada la disminución del contenido de agua líquida y para preservar sus características de calidad. En este sentido, Ramallo y Mascheroni (2010), encontraron que cuanto mayor es el tiempo de DO en láminas de ananá, menor es el tiempo necesario para la congelación.

Durante la congelación de cilindros de papaya con 12 h de deshidratación osmótica (Figura 4.27), se observó una marcada disminución del tiempo de congelación y la curva de congelación no presentó la zona característica de cambio de fase a temperatura constante. El mismo comportamiento se observó tanto en la fruta congelada en túnel (T) como en freezer domiciliario (FD). Estos resultados pueden atribuirse al bajo contenido de humedad de las muestras (34 g de agua/100 g de fruta) luego de la DO.

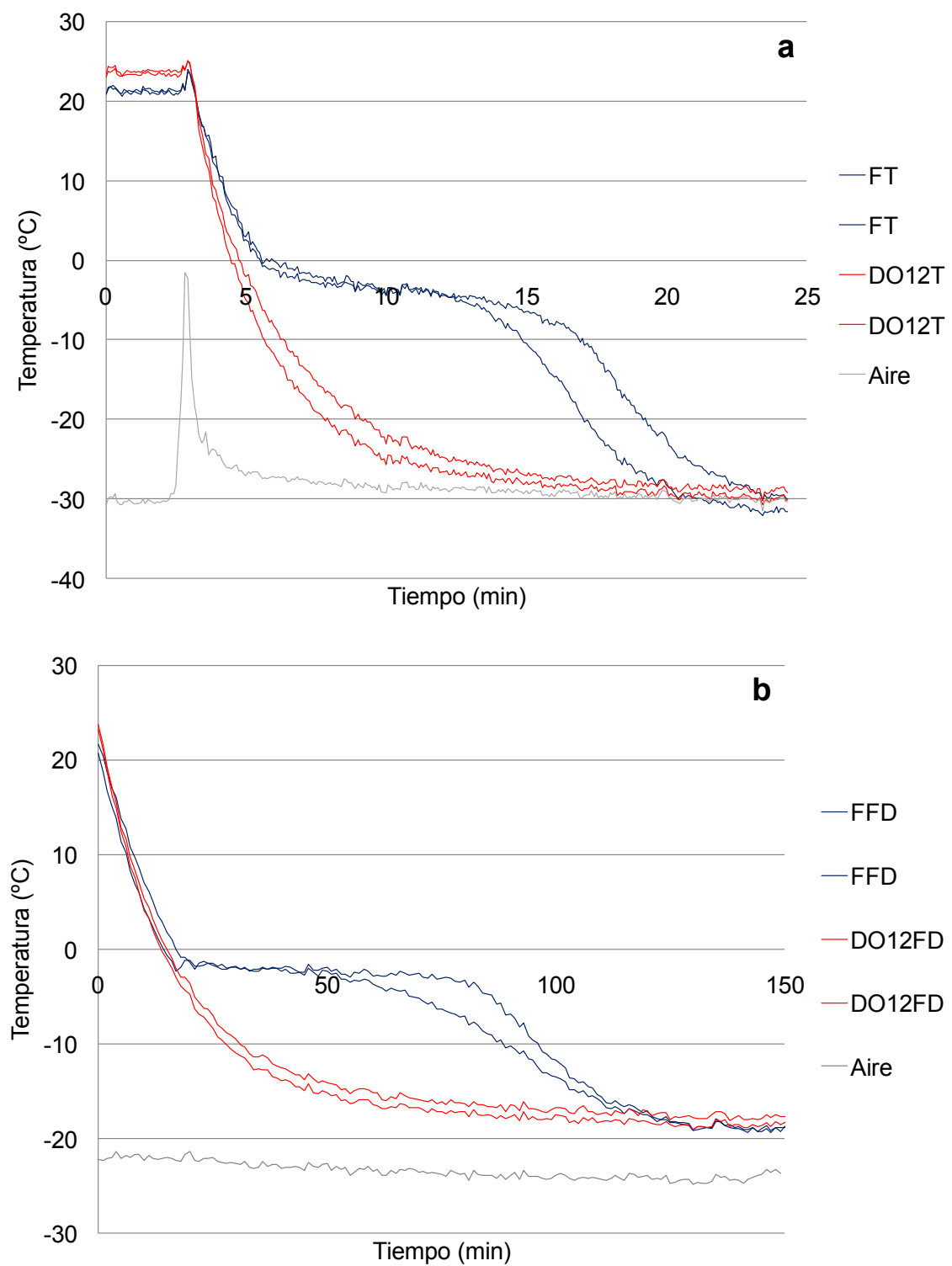


Figura 4.27: Curvas de congelación de cilindros de papaya frescos y con 12 h de deshidratación osmótica en túnel (a) y en freezer domiciliario (b).

4.3.1.2 Propiedades termofísicas y tiempo de congelación

En la Tabla 4.26 se presentan los valores de conductividad térmica, densidad y calor específico de muestras de papaya fresca, impregnada y deshidratada osmóticamente durante 12 h, antes y después de la congelación a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos valores son necesarios para poder calcular el tiempo de congelación. Ilcali e Icier (2010), quienes estudiaron la congelación de pulpa de papaya, reportan las propiedades termofísicas de pulpa de papaya fresca y deshidratada en microondas (89,4 y 69,1% de humedad respectivamente) similares a los obtenidos en el presente trabajo de tesis.

Tabla 4.26: Propiedades termofísicas de papaya fresca, impregnada con lactato de calcio y deshidratadas osmóticamente, antes y después de la congelación ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

	Humedad (g de agua/100g materia)	k Conductividad térmica (W/m $^{\circ}\text{C}$)	ρ Densidad (Kg/m 3)	C_p Calor específico (J/Kg $^{\circ}\text{C}$)
Fr	89,97 \pm 1,47	0,49 \pm 0,02	1057 \pm 123,80	3852**
FFD	88,08 \pm 0,92	1,30 \pm 0,02	863 \pm 29,93	1968**
Lac4 _c	88,86 \pm 0,55	0,49 \pm 0,03	-	3814**
Lac4FD	86,71 \pm 0,10	1,32 \pm 0,11	878,9 \pm 121,9	1932**
Lac8 _c	87,11 \pm 0,11	0,51 \pm 0,01	-	3755**
Lac8FD	87,12 \pm 0,01	1,28 \pm 0,14	847,8 \pm 48,79	1926**
DO12	33,76 \pm 0,45	0,38*	1028 \pm 63,58	2010**
DO12FD	31,36 \pm 0,92	1,12*	-	1277**

*Valor calculado con la ecuación presentada por Ilcali y Icier (2010).

**Valor calculado con la ecuación de Choi y Okos (1986).

El tiempo de congelación total (t_c) se define como el tiempo transcurrido desde el ingreso de las muestras al equipo de congelación hasta que el centro térmico del cilindro de papaya (centro geométrico) alcanza una temperatura final de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Así, de las curvas de congelación experimentales, mostradas en las Figuras 4.23 a 4.27 se pueden estimar las temperaturas de inicio de congelación (T_{cr}) y los tiempos de congelación experimentales (t_c), resultados que se presentan en las Tablas 4.27 y 4.28

Los tiempos de congelación predichos (t_{CMS}), fueron calculados por medio del programa TIEMPOS desarrollado por Salvadori y Mascheroni, (1994), utilizando las propiedades termofísicas expuestas en la Tabla 4.26. Los coeficientes de transferencia de calor fueron 25 y 5 W/m $^2\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el túnel y el freezer domiciliario respectivamente.

Cada subdivisión de las Tablas 4.27 y 4.28 representan un ensayo diferente con una sola fruta. Durante los ensayos de congelación el lote de frutas de papaya presentó una gran dispersión de sus propiedades mecánicas entre frutas diferentes, debido a que la estructura del fruto se encuentra estrechamente relacionada con su comportamiento durante el proceso de congelación, se realizó un seguimiento de la evolución de las propiedades de un mismo fruto durante cada procesamiento. Como se mencionó anteriormente, la impregnación con calcio disminuye el tiempo de congelación experimental de las muestras de papaya durante la congelación en túnel. Estos tratamientos, en cambio, no afectaron el tiempo de congelación durante la congelación en freezer domiciliario.

El software TIEMPOS predice tiempos de congelación de 20,26 min y 2,49 h para la congelación de cilindros de papaya fresca o con impregnación en túnel y freezer domiciliario respectivamente. Mientras que los tiempos de congelación, predichos por el mismo software, de cilindros de papaya con 12 h de DO fueron de 6,34 min y 0,79 h en túnel de congelación y freezer domiciliario respectivamente.

El error porcentual ($\%Error = (t_c - t_{cSM})/t_c$) entre el tiempo de congelación determinado experimentalmente y el tiempo predicho mediante el software TIEMPOS resultó en promedio de un 16% en los ensayos en túnel y de un 29% en los ensayos en freezer domiciliario.

Tabla 4.27: Tiempos de congelación (t_c) y temperatura de inicio de congelación experimental en túnel (T_{cr}).

Muestra	t_c (min)	T_{cr} (°C)
FT	21,50±1,30 ^a	-1,71±0,59 ^a
FT	21,63±1,48 ^a	-2,44±0,84 ^a
FT	21,59±1,65 ^{ac}	-1,72±0,28 ^a
Lac4T	14,96±0,53 ^b	-4,00±0,58 ^b
FT	24,54±2,42 ^c	-2,90±0,75 ^{ab}
Lac8T	18,04±0,76 ^{ab}	-5,71±0,34 ^c
FT	14,96±1,36 ^a	-1,94±0,57
DO12T	5,00±0,71 ^b	
FT	26,33±1,41 ^a	-2,34±0,02 ^a
Glu4T	19,71±0,88 ^b	-2,27±0,42 ^a
Lac4T	17,88±0,53 ^b	-2,00±0,75 ^a
FT	26,17±0,71 ^a	-2,08±0,45 ^a
Glu4T	17,63±0,53 ^b	-3,09±0,08 ^a
Lac4T	20,42±1,29 ^b	-4,81±0,88 ^b
Isot4T	18,38±1,36 ^b	0,50±0,18 ^c

Cada subdivisión de la tabla indica ensayos independientes, letras distintas en cada subdivisión indican diferencia significativa a $p < 0,05$.

Tabla 4.28: Tiempos de congelación (t_c) y temperatura de inicio de congelación experimental en freezer domiciliario (T_{cr}).

Muestra	t_c (h)	T_{cr} (°C)
FFD	2,06±0,04 ^a	-2,09±0,06 ^a
Glu4FD	2,45±0,04 ^a	-1,91±0,62 ^a
Lac4FD	2,28±0,28 ^a	-1,91±0,43 ^a
DO12FD	1,29±0,23 ^b	
FFD	1,86±0,01 ^a	-2,60±0,06 ^a
Lac4FD	1,73±0,07 ^b	-2,20±0,42 ^a
Lac8FD	1,49±0,00 ^c	-2,65±0,13 ^a
DO12FD	0,88±0,03 ^d	
FFD	3,72±0,00 ^a	-2,47±0,46 ^a
Isot4FD	3,72±0,00 ^a	-2,83±0,65 ^a
Glu4FD	3,53±0,08 ^b	-2,08±0,12 ^a
Lac4FD	3,24±0,02 ^c	-2,90±0,33 ^a

Cada subdivisión de la tabla indica ensayos independientes, letras distintas en cada subdivisión indican diferencia significativa a $p < 0,05$.

4.3.1.3 Exudado

Para comparar los efectos del tratamiento de impregnación sobre los valores de exudado se llevó a cabo un tratamiento en soluciones isotónicas a 45°C, durante 4 horas (IsotT, IsotFD) sin el agregado de calcio previo a la congelación, como control. En la Tabla 4.29 se presentan los valores de exudado de muestras de fruta con diferentes tratamientos previos a la congelación. Cada subdivisión de la Tabla 4.29 representa un ensayo diferente con una sola fruta, se utilizó esta metodología de trabajo debido a la gran variabilidad encontrada en las propiedades mecánicas entre frutas frescas y como es sabido la estructura se relaciona con el comportamiento durante la congelación-descongelación. Contrariamente a lo esperado, la fruta fresca congelada-descongelada por ambos métodos (FT y FD) presentó los valores más bajos de exudado. En base a estos resultados se puede concluir que el tratamiento previo de impregnación produce un cambio en la estructura del tejido de la fruta que lo hace más susceptible a las pérdidas de agua por exudado.

Tabla 4.29: Valores de exudado.

Tratamiento	%Exudado (g/100 g Ff)
IsotT	30,13±0,17 ^a
Glu4T	21,06±3,85 ^b
Lac4T	20,13±1,45 ^b
FT	3,96±1,20 ^c
IsotT	20,99±3,44 ^a
Glu4T	21,00±0,33 ^a
Lac4T	14,12±1,91 ^b
FT	4,26±0,83 ^c
Glu4FD	17,60±6,08 ^a
Lac4FD	5,17±1,72 ^b
FFD	11,49±1,49 ^a
IsotFD	29,67±1,78 ^a
Lac4FD	9,10±2,55 ^b
Lac8FD	27,32±3,08 ^a
FFD	12,26±2,29 ^b
IsotFD	21,11±3,13 ^a
Glu4FD	18,68±0,68 ^a
Lac4FD	14,31±0,53 ^b
FFD	9,83±3,72 ^b

Cada subdivisión de la tabla indica ensayos independientes, letras diferentes en cada subdivisión indican diferencia significativa a $p < 0,05$.

Sin embargo, al comparar los valores de exudado de las frutas con tratamiento en solución isotónica sin calcio (4 h a 45°C) con las frutas impregnadas en las mismas

condiciones, se observó un efecto protector del calcio sobre la cantidad de agua perdida durante la descongelación de las frutas de papaya.

A partir de estos resultados podemos inferir que si bien el tratamiento de impregnación (4 h a 45°C) produce cambios de la estructura del tejido que favorecen el exudado, la presencia de lactato de calcio tiene un efecto contrapuesto reduciendo la cantidad de exudado durante la descongelación de la fruta. Este efecto puede apreciarse claramente en la Figura 4.28, donde se evidencia un efecto notable de preservación de la estructura debido al tratamiento de impregnación con calcio.



Figura 4.28: Papaya congelada-descongelada tratada en solución isotónica sin calcio (Isot FD) e impregnada con calcio (Lac4 FD).

Abd-Elhady (2014) estudió la influencia de la inmersión en varias concentraciones de ácido cítrico y lactato de calcio solos o en combinación durante 5 min a temperatura ambiente antes de la congelación de frutillas, como control utilizó frutillas inmersas en agua por 5 min a temperatura ambiente. El autor encontró que el lactato de calcio mantiene la textura mediante la reducción de la pérdida por goteo y el aumento de la firmeza después de la descongelación.

En la fruta fresca de papaya, las muestras congeladas en el túnel presentaron menor exudado que las congeladas en el freezer domiciliario, resultado esperado debido a la mayor velocidad de congelación que se obtiene en este equipo que provoca cristales más pequeños y en consecuencia menor daño al tejido. No obstante los valores de exudado obtenidos presentaron gran dispersión, en parte por la variabilidad propia de la estructura del tejido en el interior de cada fruta.

4.3.1.4 Propiedades mecánicas

En la Figura 4.29 se observa el efecto de la congelación en túnel sobre frutas de papaya tratadas en solución isotónica (Isot4) y sobre la fruta fresca (Fr). La fruta fresca presenta una curva de tensión-deformación típica, con un pico de tensión máximo bien

definido, luego del tratamiento en la solución isotónica se reduce el valor de tensión máxima y el módulo de elasticidad. La congelación en túnel de la fruta fresca (FT) reduce notablemente el módulo de elasticidad (pendiente inicial de la curva), denotando un comportamiento más elástico, manteniéndose la forma de curva de tensión-deformación. En la fruta tratada en la solución isotónica sin calcio la congelación cambia la forma de la curva de tensión-deformación (Isot4T) demostrando un comportamiento elástico sin un pico máximo definido. El mismo comportamiento se observó cuando se congelaron las muestras en freezer domiciliario.

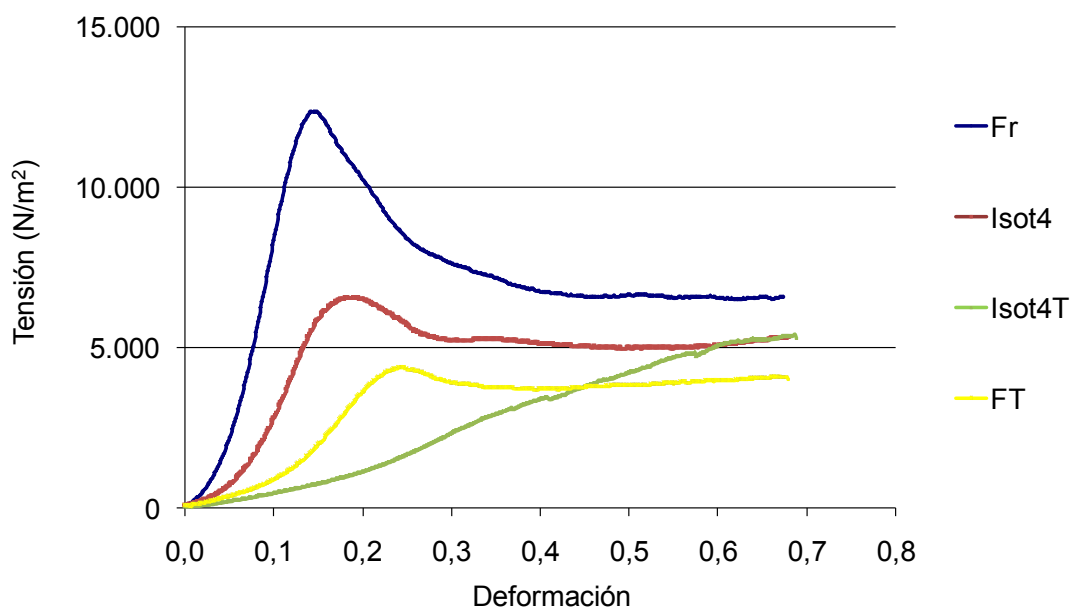


Figura 4.29: Comportamiento mecánico de fruta de papaya fresca, tratada en solución isotónica sin calcio y congeladas en túnel.

En la Tabla 4.30 se presentan los valores de tensión máxima (σ_{max}), deformación máxima (ε_{max}) y la tensión máxima referida a la tensión máxima de la fruta fresca ($\sigma_{max}/\sigma_{max}^0$) registrados durante los ensayos de compresión. La variabilidad los valores de tensión máxima entre las frutas frescas se encontró en un rango de entre 12 y 72 Pa. Debido a esta gran dispersión la relación entre la tensión máxima y la tensión máxima de la fruta fresca, resultó un buen parámetro para evaluar los efectos de la congelación sobre una misma fruta. En la Tabla 4.30 se observa que la impregnación con sales de calcio le otorga valores de tensión máxima mayores que la fruta fresca y un efecto protector de la resistencia en las frutas congeladas que fueron previamente impregnadas con lactato de calcio durante 4 y 8 h o con gluconato de calcio durante 4 h. Los valores de tensión máxima de la fruta congelada con tratamiento de impregnación con lactato de calcio resultaron mayores que los valores de tensión máxima de la fruta fresca, en todos los casos. En las muestras congeladas con tratamiento de impregnación con gluconato de calcio, en cambio, se registraron valores de tensión máxima menores o cercanos a la fruta fresca pero mayores que en la fruta fresca congelada (control). La congelación en freezer domiciliario redujo la tensión máxima de las muestras de papaya fresca entre un 80 y 73%, mientras que en las congeladas en túnel esta reducción fue de un 65 y 10%. Esto muestra el efecto de la velocidad de congelación sobre este parámetro.

Tabla 4.30: Propiedades mecánicas de las frutas frescas, impregnadas y congeladas en túnel y en freezer domiciliario

Tratamiento	$\sigma_{max} \times 10^3$ (Pa)	ε_{max}	$\sigma_{max}/\sigma_{max}^0$
Fr	39,57±11,15 ^a	0,17±0,03 ^a	1,00±0,28 ^a
Lac4 _c	158,96±24,81 ^b	0,51±0,07 ^b	4,02±0,63 ^b
Lac4T	65,74±16,48 ^c	0,70±0,00 ^c	1,66±0,42 ^c
FT	16,24±6,20 ^d	0,34±0,05 ^d	0,41±0,16 ^d
Fr	72,00±12,74 ^a	0,29±0,03 ^a	1,00±0,18 ^a
Lac8 _c	156,91±5,38 ^b	0,64±0,04 ^b	2,18±0,07 ^b
Lac8T	93,99±7,44 ^c	0,70±0,01 ^b	1,31±0,10 ^c
FT	64,11±22,00 ^a	0,56±0,12 ^c	0,89±0,31 ^a
Fr	13,01±1,88 ^a	0,15±0,02 ^a	1,00±0,15 ^a
Glu4 _c	25,06±3,37 ^b	0,25±0,02 ^a	1,93±0,26 ^b
Glu4T	11,38±0,74 ^a	0,70±0,00 ^b	0,87±0,06 ^a
Lac4 _c	69,59±4,45 ^b	0,60±0,08 ^b	5,35±0,34 ^c
Lac4T	25,11±6,05 ^c	0,70±0,00 ^b	1,93±0,47 ^b
FT	4,64±1,11 ^d	0,39±0,24 ^c	0,36±0,09 ^d
Fr	12,35±0,69 ^a	0,17±0,01 ^a	1,00±0,06 ^a
Glu4 _c	26,93±6,03 ^b	0,26±0,05 ^b	2,18±0,49 ^b
Glu4T	13,22±2,92 ^a	0,64±0,05 ^c	1,07±0,24 ^a
Lac4 _c	85,54±6,39 ^c	0,54±0,12 ^d	6,93±0,52 ^c
Lac4T	29,91±3,27 ^b	0,70±0,00 ^c	2,42±0,26 ^b
FT	5,99±1,00 ^d	0,30±0,04 ^b	0,48±0,08 ^d
Fr	34,79±7,51 ^a	0,17±0,05 ^a	1,00±0,22 ^a
Lac4 _c	89,93±14,25 ^b	0,47±0,08 ^b	2,59±0,41 ^b
Lac4FD	67,38±13,82 ^c	0,66±0,02 ^c	1,94±0,40 ^c
FFD	4,94±2,25 ^d	0,36±0,06 ^d	0,14±0,06 ^d
Fr	29,32±3,19 ^a	0,18±0,05 ^a	1,00±0,11 ^a
Lac8 _c	136,32±14,90 ^b	0,43±0,07 ^b	4,65±0,51 ^b
Lac8FD	68,54±11,64 ^c	0,61±0,09 ^c	2,34±0,40 ^c
FFD	6,18±1,91 ^d	0,34±0,06 ^d	0,21±0,07 ^d
Fr	17,49±3,09 ^a	0,15±0,04 ^a	1,00±0,18 ^a
Glu4 _c	30,05±4,91 ^b	0,19±0,02 ^a	1,72±0,28 ^b
Glu4 FD	11,14±1,57 ^c	0,67±0,06 ^b	0,64±0,09 ^c
FFD	4,68±1,41 ^d	0,29±0,07 ^c	0,27±0,08 ^d

Cada subdivisión de la tabla indica ensayos independientes, letras diferentes en cada subdivisión indican diferencia significativa a $p < 0,05$. El subíndice c se utiliza para diferenciar el tratamiento de impregnación de los utilizados en la etapa de cocción.

En las Figuras 4.30 y 4.31 se presentan las curvas típicas de tensión deformación de muestras de papaya frescas, impregnadas con gluconato o lactato de calcio durante 4 h y congeladas en freezer domiciliario y túnel.

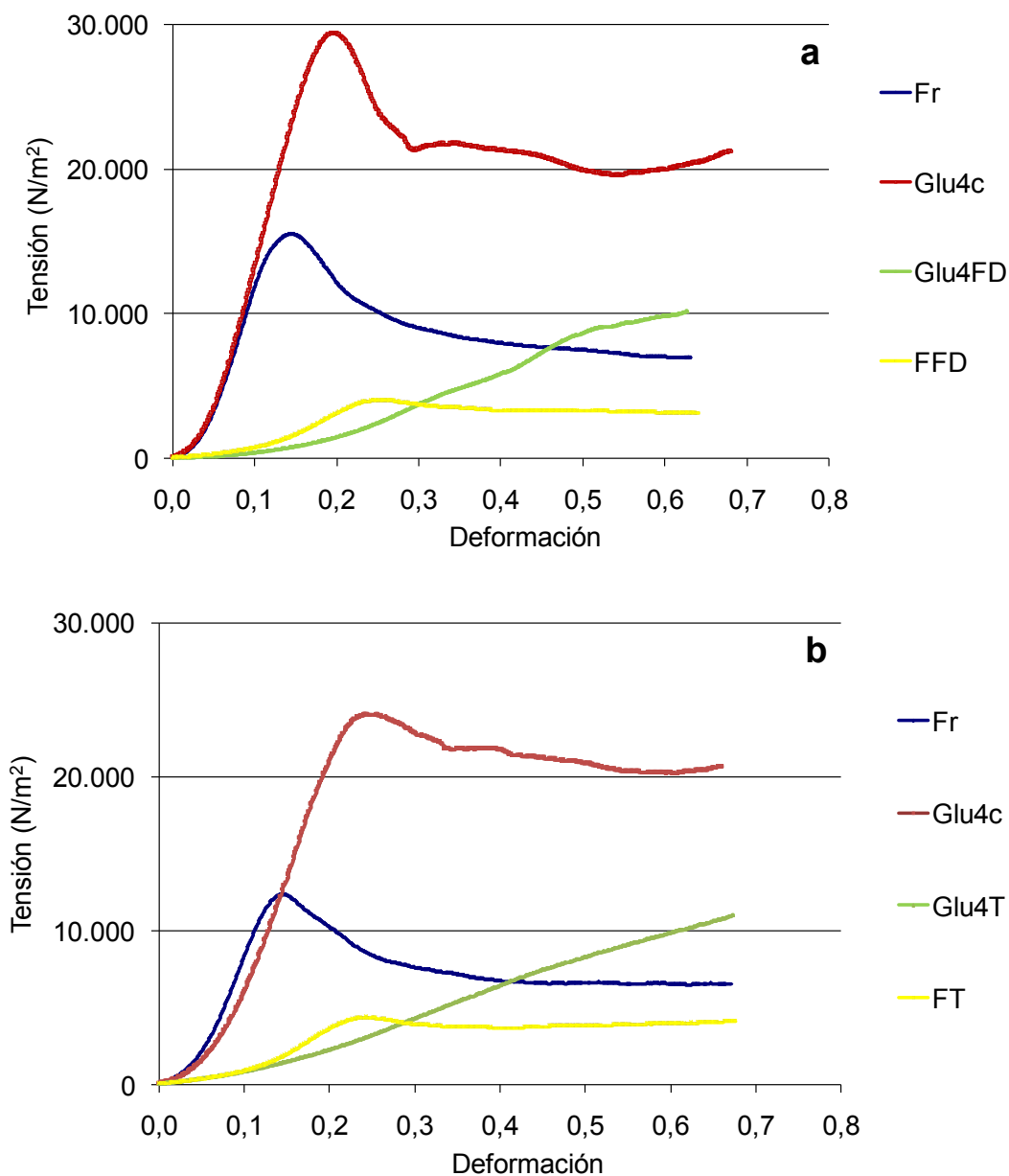


Figura 4.30: Curvas de tensión-deformación de frutas frescas (Fr), tratadas con gluconato de calcio (Glu4_c) y congeladas (a) en freezer domiciliario (Glu4FD, FFD) y (b) en túnel (Glu4T y FT).

En las mismas puede observarse el efecto reafirmante de los tratamientos de impregnación con calcio sobre la fruta fresca y el efecto protector de la resistencia después de la congelación.

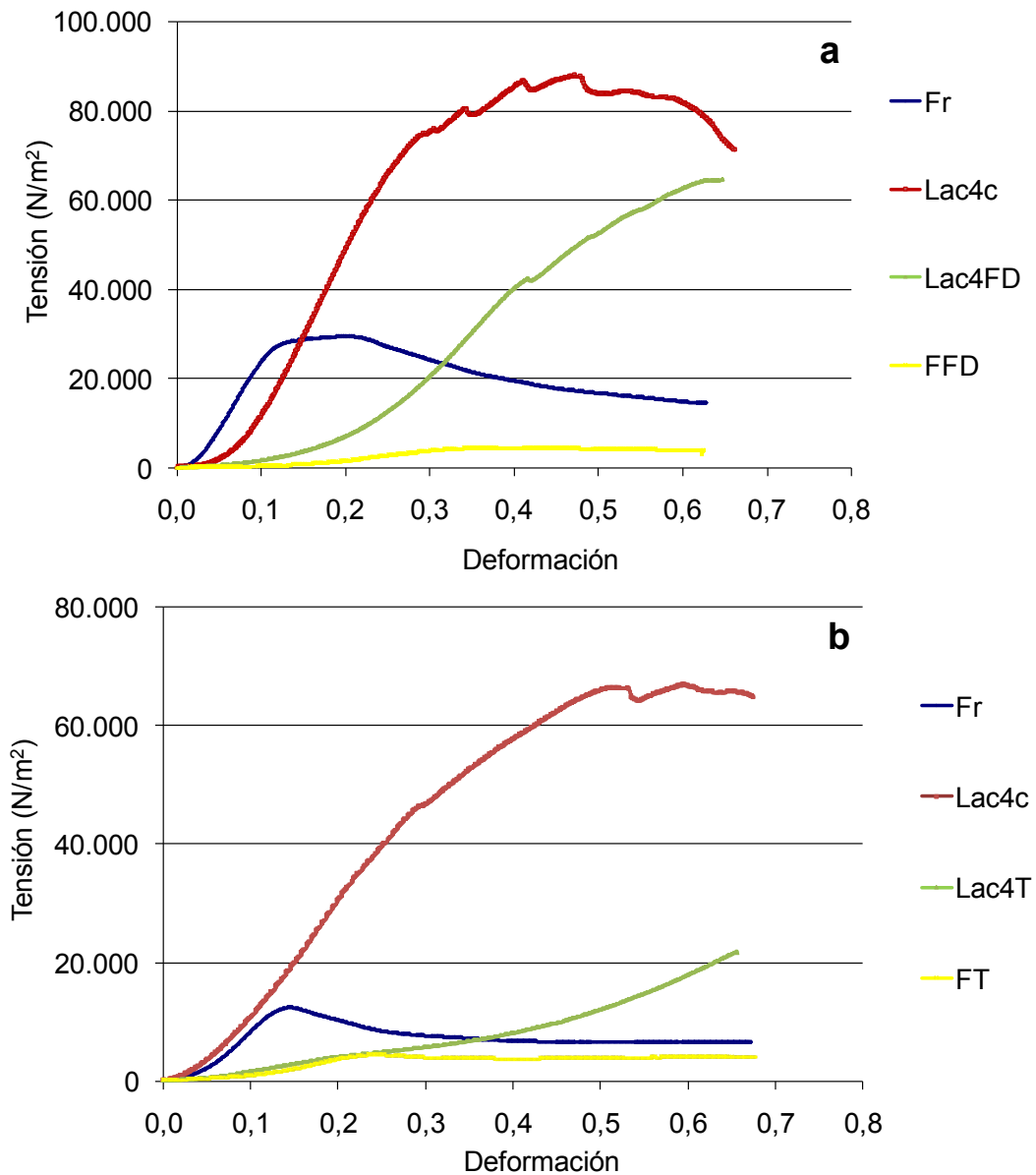


Figura 4.31: Curvas de tensión-deformación de frutas frescas (Fr), tratadas con lactato de calcio (Lac_{4c}) y (a) congeladas en freezer domiciliario (Lac4FD, FFD) y (b) en túnel (Lac4T, FT)

En la Tabla 4.31 se presentan los valores de las propiedades mecánicas de las frutas con deshidratación osmótica previa a la congelación. La deshidratación osmótica aumenta la tensión máxima de la frutas como así también la deformación máxima, es decir que produce muestras más resistentes y elásticas que la fruta fresca. La congelación de las muestras con DO no tiene efecto significativo sobre los parámetros mecánicos.

Tabla 4.31: Parámetros mecánicos de frutas frescas, con 12 h de DO y congeladas.

Tratamiento	$\sigma_{\max} \times 10^3 \text{ (Pa)}$	ϵ_{\max}	$\sigma_{\max} / \sigma_{\max}^0$
Fr	14,58±3,53 ^a	0,19±0,02 ^a	1,00±0,24 ^a
DO12	21,81±5,41 ^b	0,66±0,04 ^b	1,50±0,37 ^b
DO12T	19,24±3,56 ^b	0,66±0,04 ^b	1,32±0,24 ^b
FT	5,99±1,00 ^c	0,30±0,04 ^c	0,41±0,07 ^c
Fr	8,45±1,49 ^a	0,16±0,01 ^a	1,00±0,18 ^a
DO12	11,96±1,67 ^b	0,47±0,02 ^b	1,42±0,20 ^b
DO12FD	12,55±4,14 ^b	0,50±0,03 ^b	1,49±0,49 ^b
FFD	4,68±1,41 ^c	0,29±0,07 ^c	0,55±0,17 ^c

Cada subdivisión de la tabla indica ensayos independientes, letras diferentes en cada subdivisión indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

En la Figura 4.32 puede observarse que la congelación solo modifica levemente la curva de tensión deformación de la fruta deshidratada osmóticamente durante 12 h.

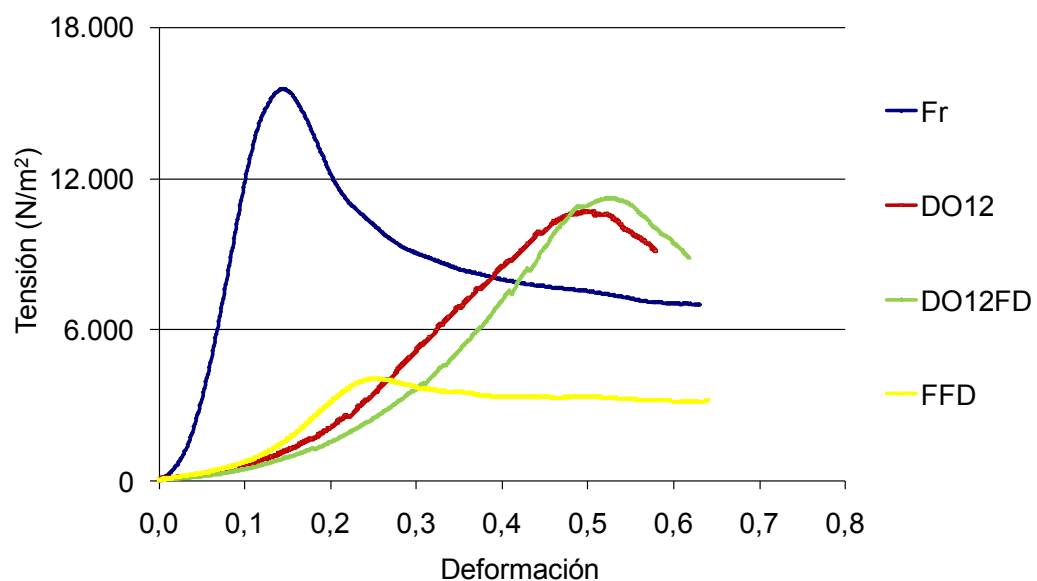


Figura 4.32: Curva de tensión-deformación de frutas frescas (F), con deshidratación osmótica (DO12) y congeladas en freezer domiciliario (DO12FD y FFD).

La deshidratación osmótica aplicada en una etapa previa a la congelación tuvo consecuencias favorables en lo que respecta a la conservación de las propiedades mecánicas del fruto de papaya.

4.3.1.5 Estructura

En la Figura 4.33 se presentan fotografías de medios cilindros de papaya con distintos tratamientos, en las mismas puede observarse un cambio macroscópico de la textura del tejido de la fruta debida a los tratamientos con calcio antes y después de la congelación-descongelación.

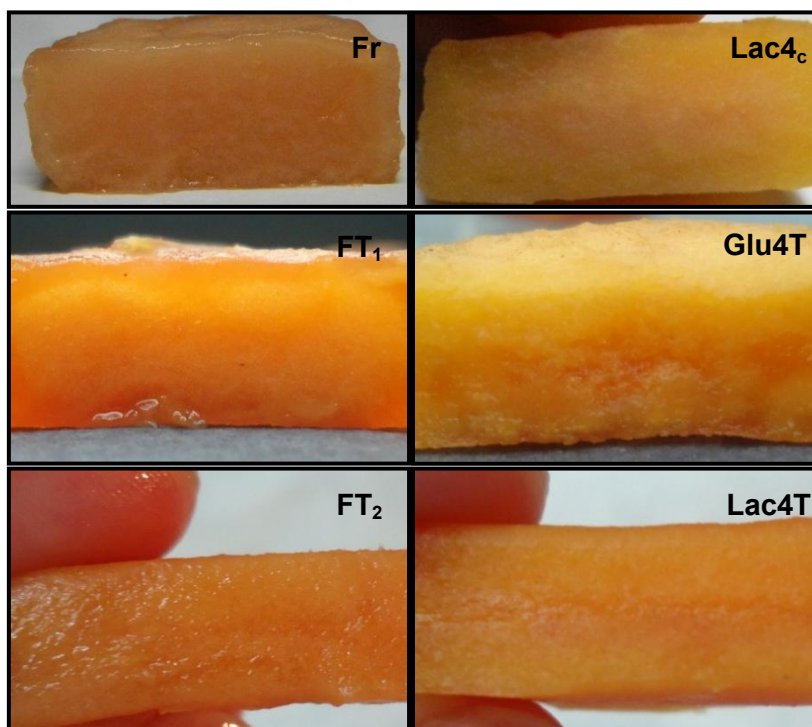


Figura 4.33: Muestras de papaya fresca (Fr), impregnada con lactato de calcio (Lac4_c), congeladas-descongeladas de papaya fresca (FT₁ y FT₂), impregnada con gluconato (Glu4T) y lactato de calcio (Lac4T).

Las muestras tratadas con calcio presentaron cambios perceptibles visualmente comparados con la fruta fresca. Después del tratamiento de impregnación con lactato de calcio durante 4 h (Lac4_c) puede observarse una textura más rígida comparada con la fruta fresca (Fr). Luego de la congelación-descongelación en túnel de las muestras con tratamiento de impregnación previo (Glu4T y Lac4T), la estructura macroscópica presenta una apariencia rígida, es decir pierde la textura suave de la fruta fresca (FT).

En la Figura 4.34 se muestran micrografías de muestras de mamón fresco (Fr), impregnado 4 h con lactato (Lac4_c), con gluconato de calcio (Glu4_c), congeladas en freezer domiciliario y descongeladas a 20°C durante 2 h (FFD, Lac4FD y Glu4FD). En la fruta fresca (Fr) se observa una estructura con células definidas y puede apreciarse las membranas celulares. Luego de la congelación-descongelación de las frutas de papaya (FFD) se observó un plegamiento y contracción del tejido con una notable

desorganización, ya no se denotan fácilmente las células individuales. Se evidencia una pérdida de integridad de las células y pérdida de cohesión de unas con otras. Esto podría deberse a que la congelación-descongelación daña las células del tejido de papaya ocasionando una pérdidas de integridad de las vacuolas lo que podría ocasionar la pérdida de presión de turgor y a nivel de la pared celular una pérdida de componentes de la pared lo que causa la pérdida de la integridad y el colapso celular (Phothiset y Charoenrein, 2014). Cabe destacar que en las curvas del análisis cuantitativo del microscopio electrónico de barrido se registraron picos de calcio en las muestras impregnadas y congeladas y no se registraron picos en la fruta congelada sin pretratamiento (control), lo que confirma la incorporación de calcio en el tejido vegetal debido a los tratamientos de impregnación.

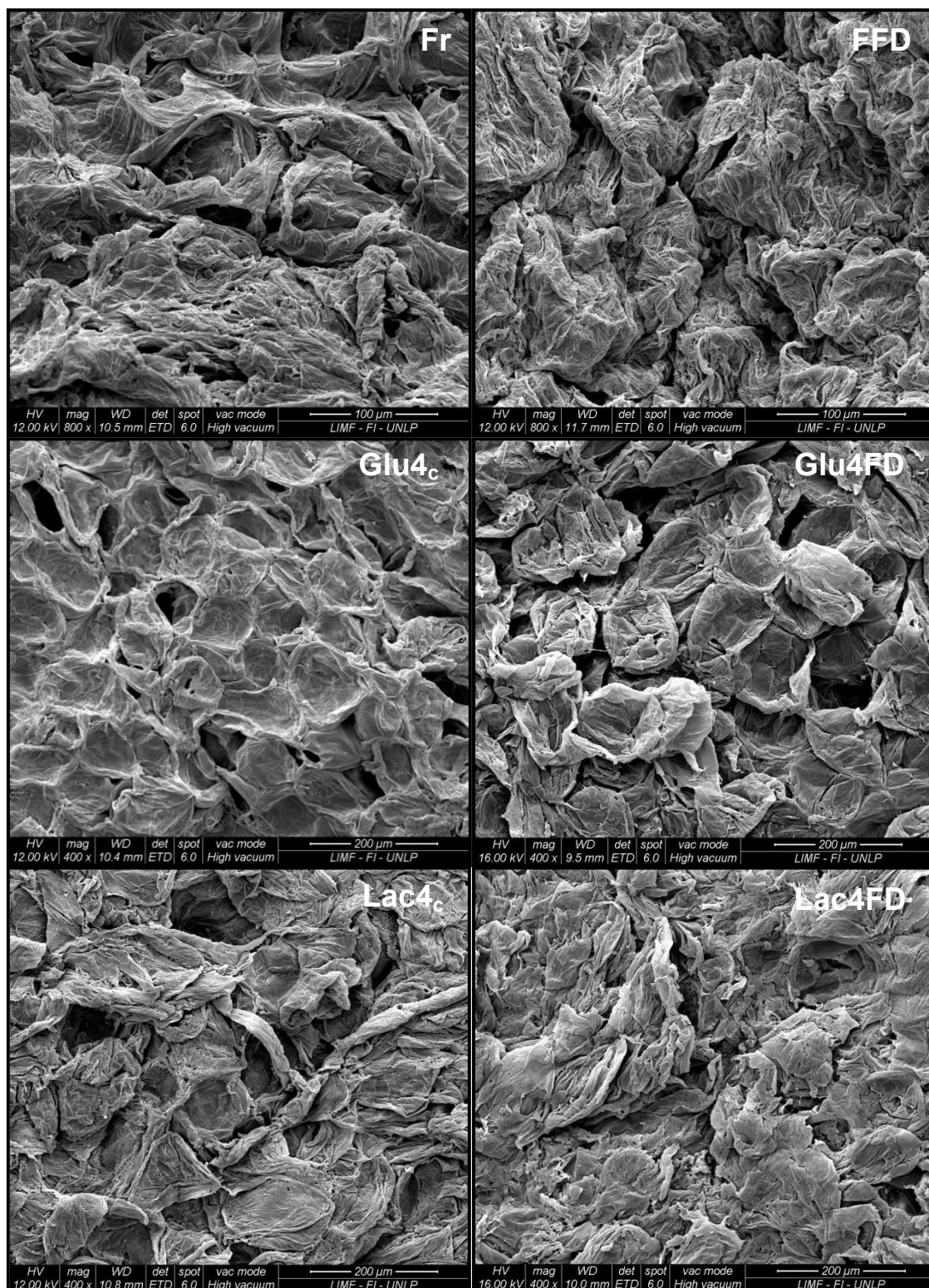


Figura 4.34: Micrografías SEM de fruta fresca (Fr a 800 x) congelada (FFD a 800 x) e impregnada 4 h con gluconato (Glu4c a 400 x) y lactato de calcio (Lac4c a 400 x) y congeladas en freezer domiciliario (Glu4FD y Lac4FD a 400 x).

Como ya se había mencionados en la Sección I los tratamientos de impregnación con gluconato y lactato de calcio (Glu4_c y Lac4_c) produjeron un engrosamiento de las paredes celulares. En las muestras congeladas-descongeladas que fueron previamente impregnadas (Glu4FD y Lac4FD) persiste este efecto, esto podría estar relacionado a la reacción de los iones calcio con las pectinas presentes en la pared celular, que ayudan a mantener la integridad de la misma. En el caso de Glu4FD se observó una mayor cantidad de espacios intercelulares que en Lac4FD .

4.3.1.6. Color

En la Tabla 4.32 se detallan los parámetros de color superficial de las muestras de fruta fresca de papaya y fruta congelada-descongelada en túnel y en freezer domiciliario con y sin pretratamiento con calcio. En general la congelación produjo una disminución de la luminosidad (L^*) respecto de la fruta fresca con ambos métodos de congelación independientemente de que la fruta haya sido impregnada con calcio o no. El parámetro de color *Hue* representa los cambios de color en la superficie de la fruta de rojo (0°) a amarillo (90°). En general el proceso de congelación no tuvo efecto significativo sobre el color (ángulo *Hue*) de las muestras de papaya en ninguno de los ensayos. Los mayores cambios de color total (ΔE) respecto de la fruta fresca se producen en las frutas congeladas en freezer domiciliario (FD), aunque no son grandes en magnitud.

Tabla 4.32: Parámetros de color de frutas frescas y congeladas-descongeladas con y sin impregnación.

Tratamiento	<i>L*</i>	<i>Hue</i>	<i>Chroma</i>	ΔE
F	61,24±5,34 ^a	54,76±3,24 ^a	34,47±2,50 ^a	
Lac4T	50,57±2,97 ^b	56,52±4,73 ^a	34,52±4,36 ^a	11,75±2,99 ^a
FT	53,32±2,88 ^b	55,24±4,29 ^a	33,39±3,86 ^a	9,17±2,50 ^a
F	63,66±4,12 ^a	56,04±6,14 ^a	30,69±4,37 ^a	
Lac8T	51,77±3,57 ^b	62,70±4,05 ^a	27,12±3,09 ^a	13,42±3,24 ^a
FT	49,41±2,55 ^b	57,73±6,49 ^{ab}	30,15±5,79 ^a	15,60±2,45 ^a
F	59,91±1,73 ^a	50,53±3,41 ^a	55,09±2,47 ^a	
Glu4T	58,14±2,96 ^a	49,15±4,24 ^a	64,42±1,30 ^b	10,80±1,83 ^a
FT	57,56± 3,30 ^a	47,53± 3,92 ^a	59,68±1,89 ^c	7,42±2,82 ^a
F	65,41±2,40 ^a	54,05±2,24 ^a	37,54±1,33 ^a	
Lac4FD	58,53±2,38 ^b	57,13±3,78 ^a	52,69±4,18 ^b	17,46±3,65 ^a
FFD	58,65±1,73 ^b	53,69±1,52 ^a	48,60±1,31 ^c	13,08±1,77 ^a
F	64,70±1,87 ^a	56,30±1,51 ^a	38,04±2,90 ^a	
Lac8FD	58,53±1,71 ^b	57,75±1,96 ^a	50,72±0,90 ^b	14,29±1,28 ^a
FFD	59,43±3,00 ^b	57,09±2,75 ^a	49,95±3,99 ^b	13,44±4,17 ^a
F	54,56±0,62 ^a	45,96±2,03 ^a	51,13±3,51 ^a	
Glu4FD	42,22±1,70 ^b	39,22±2,33 ^b	46,03±2,18 ^b	14,71±1,99 ^a
FFD	52,47±2,40 ^a	45,25±4,07 ^a	51,19±3,88 ^a	5,48±2,33 ^b

Letras diferentes en cada subdivisión indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

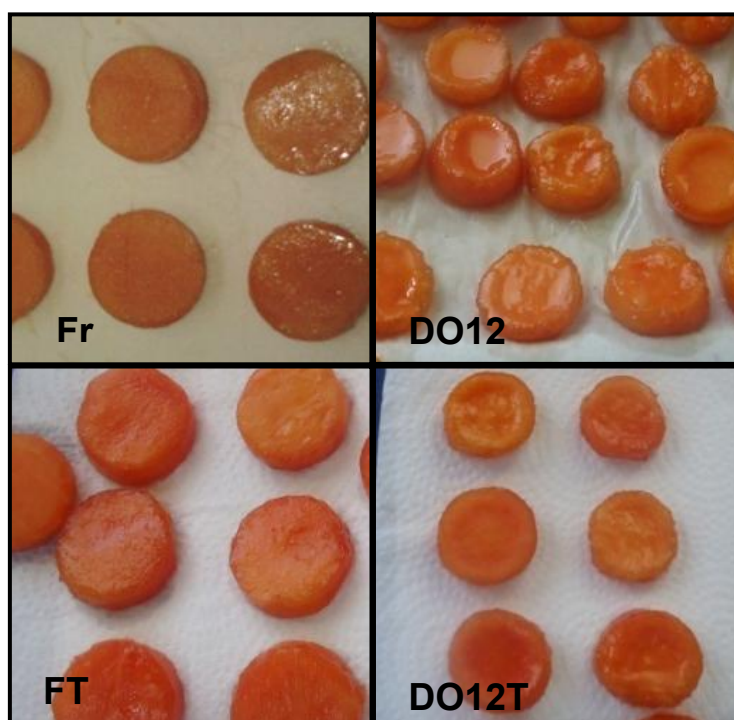
En la Tabla 4.33 se muestran parámetros de color superficial de cilindros de mamón frescos, deshidratadas osmóticamente (DO) y congelados-descongelados con o sin DO previa en túnel y en freezer domiciliario. La congelación en freezer domiciliario disminuyó la luminosidad de la fruta respecto de la fruta fresca, mientras que la congelación en túnel aumentó levemente la luminosidad. El ángulo *Hue* es el parámetro que presentó los cambios más notables, la DO produjo frutas más rojizas, posiblemente por efecto de deshidratación, con la consecuente concentración de los pigmentos en el tejido. La congelación en freezer domiciliario aumentó el grado de saturación o la intensidad del color (*Chroma*) de las muestras de papaya, mientras que durante la congelación en túnel no se observó una tendencia clara.

Tabla 4.33: Parámetros de color de frutas frescas, impregnadas y congeladas con y sin deshidratación osmótica.

Tratamiento	<i>L*</i>	<i>Hue</i>	<i>Chroma</i>	<i>ΔE</i>
F	54,56±0,62 ^a	45,96±2,03 ^a	51,13±3,51 ^a	
DO12	49,40±2,17 ^b	37,74±2,19 ^b	60,37±2,13 ^b	13,51±2,04 ^a
DO12FD	45,65±2,23 ^c	35,57±0,41 ^b	58,28±3,83 ^b	15,56±1,64 ^a
FFD	52,47±2,40 ^a	45,25±4,07 ^a	51,19±3,88 ^a	5,48±2,33 ^b
F	52,70±1,92 ^a	50,59±1,58 ^a	60,95±2,60 ^a	
DO12	54,08±2,84 ^a	38,41±4,23 ^b	62,41±2,14 ^{ac}	13,83±3,70 ^a
DO12T	58,13±3,32 ^b	37,91±3,89 ^b	55,93±3,78 ^b	15,45±4,27 ^a
FT	54,30±1,85 ^a	48,52±2,90 ^a	64,83±2,44 ^c	6,00±1,91 ^b

Cada subdivisión de la tabla indica ensayos independientes, letras diferentes en cada subdivisión indican diferencia significativa ($p < 0,05$).

En las fotografías (Figura 4.35) se muestra cilindros de papaya frescos, deshidratados durante 12 h (DO12), deshidratados y congelados en túnel (DO12T) y congeladas sin tratamiento previo (FT).

**Figura 4.35:** Mamón fresco (F), deshidratado osmóticamente durante 12 h (DO12) y congelado-descongelado con DO (DO12T) y sin DO previa (FT).

4.3.2 Análisis sensorial de mamón congelado

4.3.2.1 Efecto del método de congelación: Test del triángulo

A los efectos de evaluar si los consumidores pueden diferenciar muestras de papaya congeladas con distintos métodos se aplicó el test del triángulo. A tal fin se presentaron muestras con un mismo tratamiento de impregnación (Glu4_c) congeladas en túnel y en freezer domiciliario. Cada evaluador recibió tres muestras, dos con el mismo tratamiento de congelación y una diferente, debiendo identificar la muestra diferente. De 24 evaluadores, solo 11 identificaron la muestra diferente, lo que señala que no hubo diferencia significativa entre las muestras a un nivel de significancia del 5 %. Por lo tanto se concluyó que el método de congelación no produjo diferencias significativas entre las muestras. En otras palabras, la fruta de papaya impregnada con calcio no presenta diferencias significativas en sus características organolépticas si ha sido congelada en túnel o en freezer domiciliario.

4.3.2.2 Aceptabilidad

Con la finalidad de analizar la aceptabilidad sensorial de muestras de papaya congelada se realizó un test de aceptabilidad. Los evaluadores analizaron tres muestras de papaya congelada, fresca (FFD) y con dos tratamientos de impregnación seleccionados (Glu4_c y Lac4_c), mezcladas con helado de crema americana (5 g de fruta en 20 g de helado). Se les solicitó que degustaran la combinación pero que centraran su atención en los atributos de la fruta, el helado actuó como un soporte del alimento congelado.

En la Figura 4.36 se muestran los resultados del análisis sensorial de aceptabilidad, juntamente a la puntuación otorgada a los atributos “Color”, “Textura” y “Sabor”. Los evaluadores asignaron puntuación de aceptación mayor a 6 en todos los atributos, lo que indicaría que no existió rechazo del producto (puntuación menor a 5). El mayor puntaje de aceptabilidad lo obtuvo la muestra congelada fresca (FFD) seguida por las muestras impregnadas con gluconato de calcio por 4 h (Glu4FD); este resultado se repite en todos los atributos (color, textura, sabor y aceptabilidad general), además no se encontró diferencia significativa ($p < 0,05$) entre estas ellas. Las muestras impregnadas con lactato de calcio (Lac4FD) fueron las que obtuvieron el menor puntaje en los cuatro atributos, presentando diferencia significativa con las muestras frescas en todos los atributos. Se observó una preferencia de los evaluadores sobre la fruta fresca o con el tratamiento que menos modifica la textura y el sabor de la fruta que es el Glu4FD .

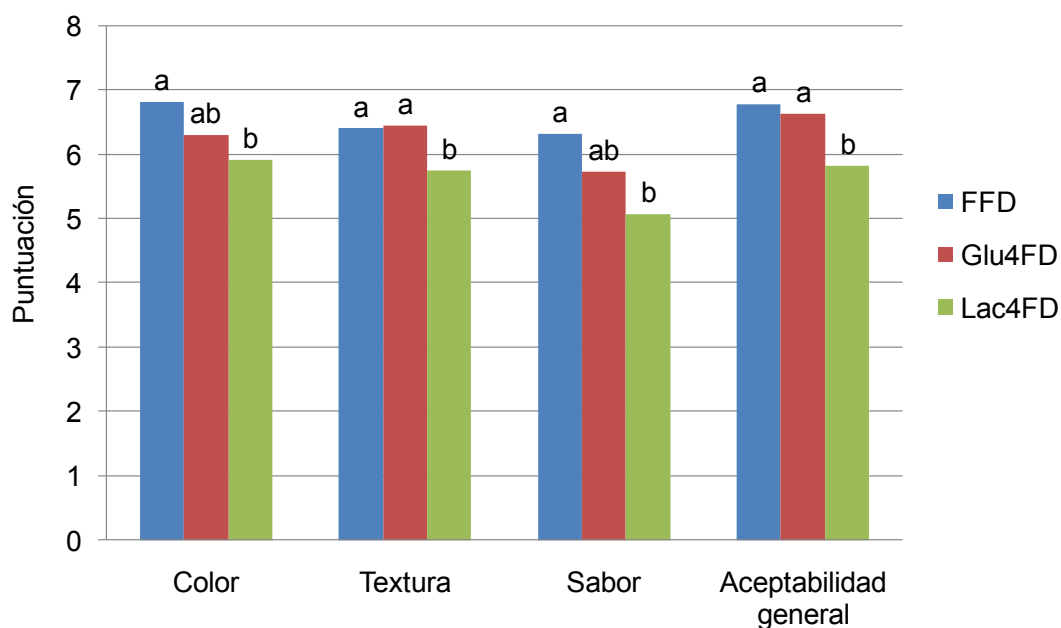


Figura 4.36: Aceptabilidad de papaya congelada fresca (FFD), impregnada con gluconato (Glu4FD) y con lactato de calcio (Lac4FD).

En los comentarios de los evaluadores se observó que algunos consumidores esperaron encontrar las características de la fruta fresca, mientras que otros evaluadores esperaron encontrar las características del mamón en almíbar.

En este sentido, se transcriben a continuación dos comentarios representativos:

“La muestra que más me gustó fue la FFD (fresca congelada) por su textura blanda que combina mejor con el helado. De sabor son las tres casi iguales, como un gusto natural sin añadir nada. La que menos me gustó es Lac4FD por su textura”.

“La FFD y Glu4FD se desintegran y disuelven más rápidamente que la Lac4FD. La Lac4FD es como estar frente a un mamón en almíbar. Es la más similar a la fruta en almíbar en sí”.

Cómo información adicional se les solicitó a los evaluadores que indicaran cual fue la muestra de “Color más intenso” y “Textura más firme”. En la Tabla 4.34 se presentan los resultados. De un total de 76 evaluadores el 57% encontró a la muestra fresca (FFD) como la muestra de color más intenso. Un 86% de los evaluadores encontró a la muestra Lac4FD como la de “textura más firme”.

Tabla 4.34: Muestras de “Color más intenso” Y “Textura más firme” sobre 76 evaluadores.

Muestra	“Color más intenso”	“Textura más firme”
FFD	56,58%	1,32%
Glu4FD	25,00%	15,79%
Lac4FD	18,42%	82,89%

La mayoría de los consumidores esperan encontrar las cualidades de la fruta fresca al consumir la papaya congelada. Los consumidores no detectan diferencias entre los atributos de la fruta fresca y la impregnada con gluconato de calcio. Con el tratamiento de impregnación con calcio (Glu4) se logra un producto similar con el beneficio adicional de poseer un mayor contenido de calcio y una textura más firme y más resistente frente al proceso de congelación que la fruta fresca.

4.3.3 Conclusiones

La congelación en nitrógeno líquido de papaya fresca e impregnada con calcio produjo agrietamiento y disgregación de las muestras.

En forma general, la congelación reduce la firmeza del tejido de papaya. Los tratamientos de impregnación con sales de calcio otorgaron mayor resistencia a la papaya frente al proceso de congelación. En el caso particular de las muestras impregnadas con lactato de calcio, congeladas y descongeladas, presentaron mayor firmeza que las fruta fresca (sin congelar). No se observó efecto de la velocidad de congelación (túnel y freezer domiciliario) sobre las propiedades mecánicas de fruta fresca e impregnada.

La impregnación de papaya con sales de calcio disminuyó el tiempo de congelación en túnel y no afectó el tiempo de congelación en freezer domiciliario.

El menor porcentaje de exudado se registró durante la descongelación de frutas frescas de papaya. Sin embargo, se observó en el ensayo control que se libera menos exudado en la papaya impregnada con calcio que en la fruta control (mismo pretratamiento sin presencia de calcio). Estos resultados evidencian que el calcio tuvo un efecto protector en las pérdidas por exudado en la fruta sometida a impregnación en solución.

La deshidratación osmótica como etapa previa a la congelación tuvo un efecto beneficioso sobre la calidad de la fruta de papaya (reducción de exudado, preservación de la textura) además de disminuir el tiempo necesario para la congelación de la misma.

El proceso de congelación no afecta significativamente las propiedades mecánicas ni el color, esto se confirmó en la evaluación sensorial, donde los jueces no encontraron diferencias significativas entre muestras de fruta impregnada con calcio y congelada en túnel y en freezer domiciliario.

Los consumidores prefirieron las muestras de papaya congelada con un tratamiento previo de impregnación con gluconato de calcio durante 4 horas frente al mismo tratamiento con lactato de calcio. Los mismos atribuyeron su elección a que conserva en mayor medida las características de la fruta fresca. De hecho no encontraron diferencias entre la fruta fresca e impregnada con gluconato de calcio durante 4 h.

La papaya congelada se puede consumir directamente como ingrediente en ensaladas de frutas o licuados (porción 100 g), o como mezcla con helado (porción 15 g de fruta en 60 g de helado). Entonces, a partir de un consumo de entre 15 y 100 g gramos de fruta impregnada con lactato de calcio y congelada se podría satisfacer entre el 2,5 y el 15% de la ingesta diaria recomendada de calcio (1000 mg/día).

Capítulo 5.

Conclusiones Generales

Capítulo 5. CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo de tesis se planteó el diseño de un proceso de preservación de papaya que contemple la utilización de frutos maduros y el enriquecimiento de la matriz vegetal con calcio, generando así un alimento de alto valor nutricional y organoléptico.

En una primera etapa se analizó la cinética de ganancia de calcio en cilindros de papaya a partir de la impregnación en soluciones isotónicas de gluconato y lactato de calcio, en distintas condiciones de concentración y temperatura.

Se encontró que la incorporación de calcio en la fruta depende principalmente de la naturaleza de la sal empleada y del tiempo de impregnación. Así, en las mismas condiciones de impregnación, la fruta tratada con lactato de calcio presentó un contenido del nutriente hasta tres veces mayor que en aquellas tratadas con gluconato. Asimismo, las variables operatorias del tratamiento de impregnación afectan de manera diferente los resultados de ganancia de calcio de acuerdo a la naturaleza de la sal:

- ✓ con lactato, la concentración y la temperatura tienen efecto positivo.
- ✓ con gluconato, la concentración y la temperatura no afectan sistemáticamente el comportamiento de absorción de calcio.

Este proceso fue descrito con un modelo de difusión molecular con resistencia externa a la transferencia de masa (calcio), presentando un error cuadrado medio menor a 0,16. Los valores del coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) estuvieron comprendidos en un estrecho rango (4 a $9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), sin evidenciar dependencia con las variables de operación en las condiciones aplicadas. Fueron los valores de la concentración de calcio en el equilibrio (C_e), determinados experimentalmente, los que afectaron la forma de las curvas de cinética de ganancia de calcio cuando se aplica la ecuación integrada de la segunda ley de Fick. En otras palabras, podemos atribuir a la concentración de calcio en el equilibrio el gobierno del ajuste del modelo en el fenómeno estudiado.

Respecto a los cambios en las características físicas de la fruta por efecto de los tratamientos de impregnación con calcio, se observó:

- ✓ incremento de la firmeza de la fruta. Los tratamientos de impregnación con lactato de calcio originaron muestras de papaya más firmes y con mayor contenido de

calcio comparados con los tratamientos con gluconato de calcio en las mismas condiciones. Se encontró correlación lineal entre la firmeza y la incorporación de calcio en los tratamientos con lactato de calcio, no así en los tratamientos con gluconato de calcio.

✓ preservación del color de la fruta. Los tratamientos de impregnación no tuvieron efecto significativo sobre el color de los cilindros de papaya durante las 6 primeras horas. Solamente se observó cambios en el parámetro *Hue*, después de 8 horas de tratamiento con lactato de calcio.

En una segunda etapa se evaluó el efecto de la cocción sobre las características de papaya impregnada con calcio. Los resultados indicaron que mediante tratamientos de impregnación previos a la cocción es posible obtener mamón en almíbar con propiedades nutritivas adicionales y de mayor resistencia mecánicas que si se parte de la fruta fresca.

Independientemente de la sal de calcio utilizada en el pretratamiento, la cocción siempre presentó un efecto negativo sobre la retención de calcio. Sin embargo el contenido de calcio de papaya en almíbar fue hasta 6 veces más alto que en la fruta fresca.

Además, la etapa de cocción en almíbar ha tenido un efecto notable en la firmeza del tejido de manera que la fruta impregnada con calcio y cocida resultó más firme y elástica que la fruta fresca. Asimismo, la cocción generó un producto con tonalidades más rojizas que la fruta fresca. Se observó además un efecto protector del calcio sobre la pérdida de peso y el volumen. El contenido de carotenos disminuyó drásticamente durante la cocción en almíbar, pero no se registraron diferencias significativas en el contenido de carotenos de las muestras tratadas con diferentes sales de calcio.

Respecto del efecto del grado de madurez de la fruta sobre la calidad final del alimento, se encontró que aun cuando el contenido de calcio en el producto elaborado (fruta en almíbar) a partir de papaya verde y madura presentó poca diferencia, la firmeza del producto obtenido a partir de fruta madura fue notablemente mayor, como así también color más intenso y mayor contenido carotenos. En la fruta verde se produce una gran pérdida de firmeza por efecto de la cocción.

Los resultados del análisis sensorial descriptivo de papaya madura en almíbar, con cuatro tratamientos de impregnación diferentes (4 y 24 h de impregnación en gluconato y lactato respectivamente) señalaron que las sales de calcio empleadas no imparten sabores extraños al producto pero tienen diferente efecto sobre los atributos

“firmeza” y “sabor a mamón fresco”. Así, los catadores señalaron que los productos obtenidos pueden clasificarse en tres grupos diferentes de acuerdo a su firmeza:

- ✓ De mayor firmeza: muestras con 24 h de impregnación en lactato de calcio
- ✓ De firmeza intermedia: muestras con 4 h de impregnación en lactato y con 24 h en gluconato de calcio.
- ✓ De menor firmeza: muestras con 4 h de impregnación en gluconato de calcio.

En una tercera etapa se evaluó la incidencia del calcio en la matriz vegetal sobre la calidad de la fruta congelada y el tiempo de congelación, durante la congelación por inmersión en N₂, en túnel (velocidad de aire 3 m/s) y en freezer domiciliario.

La congelación en nitrógeno líquido produjo agrietamiento y disgregación de las muestras, tanto en papaya fresca como en aquellas impregnada con calcio.

Los tratamientos de impregnación con sales de calcio otorgaron mayor resistencia a la papaya frente al proceso de congelación, pero no redujeron las pérdidas por exudado, ni afectaron el color. No obstante, las muestras impregnadas con lactato de calcio, congeladas y descongeladas, presentaron mayor firmeza que la fruta fresca (sin congelar). No se observó efecto significativo de la velocidad de congelación (túnel y freezer domiciliario) sobre las propiedades mecánicas, color y exudado de fruta fresca e impregnada.

En la evaluación sensorial, los jueces no encontraron diferencias significativas entre muestras de fruta impregnada con calcio congelada en túnel y en freezer domiciliario.

La impregnación de papaya con sales de calcio redujo el tiempo de congelación en túnel y no afectó el tiempo de congelación en freezer domiciliario.

De este trabajo de tesis se concluye que es viable obtener papaya en almíbar, partiendo de fruta madura, con características texturales y nutricionales diferentes controlando las variables del proceso de impregnación. De las sales estudiadas el lactato de calcio es la que mostró el comportamiento más eficiente respecto a la incorporación de calcio en la matriz vegetal y la firmeza del tejido, tanto en la elaboración de papaya en almíbar como en la congelación de la fruta.

NOMENCLATURA

$A(t)$ = área en función del tiempo (m^2)

A_0 = área inicial de la muestra (m^2)

Bi = número de Biot

Bi_m = número de Biot de masa

$Bi_p = \frac{Lk_c}{D_{ef}}$ para placa, $Bi_c = \frac{Rk_c}{D_{ef}}$ para cilindro

$C_{(r,z)}$ = concentración local de calcio (mg/g)

C = concentración global de calcio (mg/g)

Ca = calcio

C_0 = concentración inicial (mg/g)

C_e = concentración de equilibrio (mg/g)

C_{im} = concentración de calcio en la solución de impregnación (% p/p)

C_p = calor específico (kJ/kg°C)

Chroma = nitidez del color

$d(t)$ = distancia en función del tiempo (m)

D_{ef} = coeficiente de difusión efectivo (m^2/s)

e = encogimiento

E = módulo de elasticidad (N/m^2)

$F(t)$ = fuerza en función del tiempo (N)

F_{max} = firmeza (fuerza máxima de los ensayos de punción, N)

F_{max}^0 = firmeza de fruta fresca (N)

J_0 = función de Bessel de primer tipo y orden 0

J_1 = función de Bessel de primer tipo y orden 1

h = altura o espesor del cilindro (m)

Hue = ángulo de color

k = conductividad térmica ($W/m^\circ C$)

k_1 = parámetro del modelo de Peleg (h g/mg)

k_2 = parámetro del modelo de Peleg (g/mg)

k_{As} = constante del modelo de Azuara (1/s)

k_{ZL} = constante del modelo de Zugarramurdi y Lupín (1/s)

k_c = coeficiente de transferencia de masa (m/s)

L = semiespesor de la placa, Ecuación 3.28 (m)

L^* = luminosidad

L_0 = altura inicial de la muestra (m)

M = es la masa de la muestra (kg)

M_i = peso inicial de la fruta fresca (kg)

n = número de datos experimentales

R = radio del cilindro (m)

t = tiempo (s)

t_c = tiempo de congelación determinado experimentalmente (s)

t_{cSM} = tiempo de congelación determinado por software TIEMPOS (s)

T = temperatura (°C)

T_a = temperatura del aire (°C)

T_c = temperatura del centro geométrico del alimento (°C)

T_i = temperatura inicial del producto (°C)

T_{im} = temperatura de la solución de impregnación (°C)

V_0 = volumen de la muestra fresca (m³)

V_l = volumen de líquido desplazado (m³)

V = volumen la muestra procesada (m³)

WL = pérdida de peso (%)

W_0 = peso muestra antes del tratamiento (kg)

W_f = peso de la muestra procesada (kg)

X_{ap} = contenido de agua en el alimento (% p/p)

X_i = valor experimental

X_{ip} = valor predicho

a^* = parámetro de color (rojo/verde)

b^* = parámetro de color (amarillo/azul)

α = parámetro de escala del modelo de Weibull

α_o = difusividad térmica (m^2/s)

α_n = raíces positivas de la ecuación de Bessel: $J_0(R\alpha_n) = 0$

β = parámetro de forma del modelo de Weibull

β_c = raíces de la función: $\beta \frac{J_1(\beta)}{J_0(\beta)} = Bi_m$

β_p = raíces de la función: $\beta \tan \beta = Bi_m$

ε = deformación

ΔE = cambio total de color

ΔL = deformación absoluta de la muestra (m)

ρ = densidad (kg/m^3)

σ = tensión (N/m^2)

σ_{max} = tensión máxima (N/m^2)

σ_{max}^0 = tensión máxima de fruta fresca (N/m^2)

BIBLIOGRAFÍA

Abbasi Souraki, B., Ghaffari, A., Bayat, Y. Mathematical modeling of moisture and solute diffusion in the cylindrical green bean during osmotic dehydration in salt solution. *Food and Bioproducts Processing*, 90: 64–71 (2012).

Abd-Elhady, M. Effect of citric acid, calcium lactate and low temperature prefreezing treatment on the quality of frozen strawberry. *Annals of Agricultural Science*, 59: 69–75 (2014).

Agnelli, M.E., Mascheroni, R.H. Quality evaluation of foodstuffs frozen in a cryomechanical freezer. *Journal of Food Engineering*, 52: 257–263 (2002).

Aguayo, E., Escalona, V.H., Artés, F. Effect of hot water and various calcium salts on quality of fresh cut „Amarillo” melon. *Postharvest Biology and Technology*, 47: 397–406 (2008).

Aguayo, E., Requejo-Jackman, C., Stanley, R., Woolf, R. Effects of calcium ascorbate treatments and storage atmosphere on antioxidant activity and quality of fresh-cut apple slices. *Postharvest Biology and Technology*, 57: 52–60 (2010).

Aguayo, E., Requejo-Jackman, C., Stanley, R., Woolf, R. Hot water treatment in combination with calcium ascorbate dips increases bioactive compounds and helps to maintain fresh-cut apple quality. *Postharvest Biology and Technology*, 110: 158–165 (2015).

Alandes, L., Pérez-Munuera, I., Llorca, E., Quiles, A., Hernando, I. Use of calcium lactate to improve structure of “Flor de Invierno” fresh-cut pears. *Postharvest Biology and Technology*, 53: 145-151 (2009).

Albertini, S.; Lai, A.E., Lai Reye, Moreno Trigo, J., Gabriel, Sarriés, G.A., Fillet Spoto, M.H. Effects of chemical treatments on fresh-cut papaya. *Food Chemistry*, 190: 1182–1189 (2016).

Alzamora, S.M., Salvatori, D., Tapia, M., López-Malo, A., Welti-Chanes, J., Fito, P. Novel functional foods from vegetable matrices impregnated with biologically active compounds. *Journal of Food Engineering*, 67: 205-214 (2005).

Anino, S.V., Salvatori, D.M., Alzamora, S.M. Changes in calcium level and mechanical properties of apple tissue due to impregnation with calcium salts. *Food Research International*, 39: 154–164 (2006).

ANMAT. Código Alimentario Argentino, 2015. Disponible en http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp (consultado 20-05-2015).

AOAC. Official methods of analysis. 13th ed. Washington. DC:AOAC (1990).

Atarés, L., Chiralt, A., González-Martínez, C. Effect of solute on osmotic dehydration and rehydration of vacuum impregnated apple cylinders (cv. Granny Smith). *Journal of Food Engineering*, 89: 49-56 (2008).

Azuara, E., Cortes, R., Garcia, H.S., Beristain, C.I.. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. *International Journal of Food Science and Technology*, 27: 409–418 (1992).

Barat, J.M., Baigts, D., Aliño, M., Fernández, F.J., Pérez-García, V.M. Kinetics studies during NaCl and KCl pork meat brining. *Journal of Food Engineering*, 106: 102–110 (2011).

Barrera, C., Betoret, N., Corell, P. Fito, P. Effect of osmotic dehydration on the stabilization of calcium-fortified apple slices (var. Granny Smith): Influence of operating variables on process kinetics and compositional changes. *Journal of Food Engineering*, 92: 416–424, (2009).

Bartolome, L.G.; Hoff, J.E. Firming of potatoes: Biochemical effect of preheating. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 20: 266-270 (1972).

Betoret, E., Betoret, N., Rocculi, P., Rosa, M.D. Strategies to improve food functionality: Structure-property relationships on high pressures homogenization, vacuum impregnation and drying technologies. *Trends in Food Science & Technology*, 46: 1-12 (2015).

Bourne, Malcolm C. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement, 2nd edition, Academic Press, London, ISBN: 0-12-119062-5 (2002).

Carslaw, H.S., Jaeger, J.C. Conduction of heat in solids, 2nd edition, Oxford University Press, New York, ISBN: 0-19-853303-9 (1959).

Castelló, M.L., Igual, M., Fito, P.J., Chiralt, A. Influence of osmotic dehydration on texture, respiration and microbial stability of apple slices (Var. Granny Smith). *Journal of Food Engineering*, 91: 1–9 (2009).

Chan Y.K. Breeding Papaya (Carica papaya L.). En: S. Mohan Jain, P.M. Priyadarshan. (Eds) Breeding Plantation Tree Crops: Tropical Species. Springer Science and Business Publishing, USA: 121-159, ISBN: 978-0-387-71199-7 (2009).

Chassagne-Berces, S., Fonseca, F., Citeau, M., Marin, M. Freezing protocol effect on quality properties of fruit tissue according to the fruit, the variety and the stage of maturity. *LWT - Food Science and Technology*, 43: 1441-1449 (2010).

Chassagne-Berces, S., Poirier, C., Devaux, M.F., Fonseca, F., Lahaye, M., Pigorini, G., Girault, C., Marin M., Guillon, F. Changes in texture, cellular structure and cell wall composition in apple tissue as a result of freezing. *Food Research International*, 42: 788–797 (2009).

Chauhan, O.P, Shah, A., Singh, A., Raju P.S., Bawa, A.S. Modeling of pre-treatment protocols for frozen pineapple slices. *LWT - Food Science and Technology*, 42: 1283–1288 (2009).

Chekri, R., Noel, L., Millour, S., Vastel, C., Kadar, A., Sirot, V., Leblanc, J.C., Guerin, T. Calcium, magnesium, sodium and potassium levels in foodstuffs from the second French Total Diet Study. *Journal of Food Composition and Analysis*, 25: 97–107 (2012).

Cortés Rodríguez, M., Guardiola, L.F., Pacheco, R. Aplicación de la ingeniería de matrices en la fortificación de mango (var. Tommy atkins) con calcio. *DYNA*, 74 (153): 19-26 (2007).

Corzo, O., Bracho, N. Equilibrium water and salt contents of sardine sheets during osmotic dehydration. *LWT - Food Science and Technology*, 39: 357–363 (2006).

Crank, J. The mathematics of diffusion, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, ISBN: 0-19-853411-6 (1975).

Cybulska, J., Zdunek, A., Konstankiewicz, K. Calcium effect on mechanical properties of model cell walls and apple tissue. *Journal of Food Engineering*, 102: 217–223 (2011).

De Almeida Melo, E., Galvão de Lima, V.L.A., Maciel, M.I.S., Da Silva Caetano, A.C. Lemos Leal, F.L. Polyphenol, ascorbic acid and total carotenoid contents in common fruits and vegetables. *Brazilian Journal of Food Technology*, 9: 89-94 (2006).

De Escalada Pla M.F., Campos C.A., Gerschenson L.N., Rojas A.M. Pumpkin (*Cucurbita moschata* Duchesne ex Poiret) mesocarp tissue as a food matrix for supplying iron in a food product. *Journal of Food Engineering*, 92: 361–369 (2009).

De Escalada Pla, M., Delbon, M., Rojas, A.M., Gerschenson, L.N. Effect of immersion and turgor pressure change on mechanical properties of pumpkin (*Cucumis*

moschata, Duch). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86: 2628–2637 (2006).

De Oliveira E.J., Alvarenga Fachardo Oliveira G., Costa J.L., Dos Santos de Oliveira V.J., Vello Loyola Dantas A. C., Loyola Dantas J. L., Gomes Pádua J. Genetic diversity and marker-assisted inbreeding in papaya. *Scientia Horticulturae*, 147: 20–28 (2012).

De Oliveira J.G., Vitória A.P. Papaya: Nutritional and pharmacological characterization, and quality loss due to physiological disorders. An overview. *Food Research International*, 44: 1306–1313 (2011).

Deng, Y., Zhao, Y. Effects of pulsed-vacuum and ultrasound on the osmodehydration kinetics and microstructure of apples (Fuji). *Journal of Food Engineering*, 85: 84-93 (2008).

Djendoubi Mrad, N., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., Courtois, F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 111: 403-411 (2012).

Estrada-Flores, S. Chilling and freezing by criogenic gases and liquids (Static and continuous equipment). En: *Operations in Food Refrigeration*, ed. R.H. Mascheroni, CRC Press, capítulo 12, 233-251, ISBN: 978-1-4200-5548-1 (2012).

Food and agriculture organization of the united nations, Statistics Division (FAOSTAT,). Disponible en: <http://faostat3.fao.org/home/E> (consultado 05-06- 2015).

Galetto, C.D., Verdini, R.A., Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C. Freezing of strawberries by immersion in CaCl₂ solutions. *Food Chemistry*, 123: 243–248 (2010).

Garcia-Berbari, S.A., Nunes-Nogueira, J., Da Silva-Campos, S.D. Effect of different pre-freezing treatments on the quality of frozen strawberries variety Chandler. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 18: 82–86 (1998).

García-Segovia, P., Andrés-Bello, A. Martínez-Monzó, J. Rehydration of air-dried Shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) caps: Comparison of conventional and vacuum water immersion processes. *LWT - Food Science and Technology*, 44: 480-488 (2011).

Gestner, G. El desafío de la fortificación. *Énfasis Alimentación* N°4, 62-65 (2002).

Giraldo, G., Vázquez, R., Martín-Esparza, M.E., Chiralt, A. Rehydration kinetics and soluble solids lixiviation of candied mango fruit as affected by sucrose concentration. *Journal of Food Engineering*, 77: 825-834 (2006).

Gómez-Salazar, J.A., Clemente-Polo, G.; Sanjuán-Pelliccer, N. Review of mathematical models to describe the food salting process. DYNA, 82: 23-30 (2015).

Gonzalez, M.E., Jernstedt, J.A., Slaughter, D.C., Barrett, D.M. Influence of Cell Integrity on Textural Properties of Raw, High Pressure, and Thermally Processed Onions Journal of Food Science, 75: E409-E416 (2010).

Graiver, N., Pinotti, A., Califano, A., Zaritzky, N. Diffusion of sodium chloride in pork tissue. Journal of Food Engineering, 77: 910-918 (2006).

Graiver, N., Pinotti, A., Califano, A., Zaritzky, N. Mathematical modeling of the uptake of curing salts in pork meat. Journal of Food Engineering, 95: 533-540 (2009).

Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C., Thom, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. FEBS Letters, 32: 195–198 (1973).

Gras, M., Vidal, D., Betoret, N., Chiralt, A., Fito, P. Calcium fortification of vegetables by vacuum impregnation interaction with cellular matrix. Journal of Food Engineering, 56: 279-284 (2003).

IBODA. Catálogo de plantas vasculares del Instituto de Botánica Darwinion del CONICET. Disponible en <http://www2.darwin.edu.ar> (consultado 4-12-2014).

Ilicali, C., Icier F. Freezing time prediction for partially dried papaya puree with infinite cylinder geometry. Journal of Food Engineering, 100: 696–704 (2010).

International Institute of Refrigeration 1972. Recommendations for the processing and handling of frozen foods, 2nd ed. (pp. 16). IIR, Paris.

Jaeger de Carvalho, L.M., Barros Gomes, P., De Oliveira Godoy, R.L., Pacheco, S., Henrique Fernandes do Monte, P., Viana de Carvalho, J.L., ReginiNutti, M., Lima Neves, A.N., Rodrigues Alves Vieira, A.C., Rabelo Ramalho Ramos, S. Total carotenoid content. α -carotene and β -carotene. of landrace pumpkins (*Cucurbita moschata* Duch): A preliminary study. Food Research International, 47: 337–340 (2012).

Jiang, C., Wu, M., Wu, C., Chang, H. Pectinesterase and polygalacturonase activities and textural properties of rubbery papaya (*Carica papaya* Linn.). Journal of Food Science, 68: p 1590-1594 (2003).

Jin, Y., Yang, N., Tong; Q., Xu, X. Effect of rotating magnetic field and flowing Ca^{+2} solution on calcium uptake rate of fresh-cut apple. LWT - Food Science and Technology, 66: 143-150 (2016).

Kusnadi, C., Sastry, S.K. Effect of temperature on salt diffusion into vegetable tissue. *International Journal of Food Properties*, 15: 1148–1160 (2012).

Lawless, H.T., Rapacki, F., Horne, J., Hayes, A. The taste of calcium and magnesium salts and anionic modifications. *Food Quality and Preference*, 14: 319–325(2003).

Lewicki, P.P., Lukaszuk, A. Effect of osmotic dewatering on rheological properties of apple subjected to convective drying. *Journal of Food Engineering*, 45: 119–126 (2000).

Luna-Guzmán, I., Barrett, D.M. Comparison of calcium chloride and calcium lactate effectiveness in maintaining shelf stability and quality of fresh-cut cantaloupes. *Postharvest Biology and Technology*, 19: 61–72 (2000).

Maestrelli, A., Lo Scalzo, R., Lupi, D., Bertolo, G., Torreggiani, D. Partial removal of water before freezing: cultivars and pre-treatments as quality factors of frozen muskmelon (*Cucumis melo*, cv *reticulatus* Naud). *Journal of Food Engineering*, 49: 255–260 (2001).

Marani, C., Agnelli, M., Mascheroni, R.H. Osmo-frozen fruits: mass transfer and quality evaluation. *Journal of Food Engineering*, 79: 1122–1130 (2007).

Marques, L.G., Prado, M.M., Freire, J.T. Rehydration characteristics of freeze-dried tropical fruits. *LWT - Food Science and Technology*, 42: 1232-1237 (2009).

Mauro, M.A., Dellarosa, N., Tylewicz, U., Tappi, S., Laghi, L., Rocculi, P., Dalla Rosa, M. Calcium and ascorbic acid affect cellular structure and water mobility in apple tissue during osmotic dehydration in sucrose solutions. *Food Chemistry*, 195: 19–28 (2016).

Mayor, L., Cunha, R.L., Sereno, A.M. Relation between mechanical properties and structural changes during osmotic dehydration of pumpkin. *Food Research International*, 40: 448-460 (2007).

Molina, N.A., Acuña, L., Marmelicz, L. Costo de producción y rentabilidad del mamón en la provincia de Misiones. *Publicación EEA Bella Vista. Serie Técnica N° 48*, 21 pp (2014). Disponible en: <http://inta.gob.ar/documentos/costo-de-produccion-y-rentabilidad-del-mamon-en-la-provincia-de-misiones/>. (consultado 20-05- 2015)

Moraga, M.J., Moraga, P.J., Fito, N., Martínez-Navarrete, N. Effect of vacuum impregnation with calcium lactate on the osmotic dehydration kinetics and quality of osmodehydrated grapefruit. *Journal of Food Engineering*, 90: 372–379 (2009).

Moreira, R., Chenlo, F., Chaguri, L., Fernandes C. Water absorption, texture, and color kinetics of air-dried chestnuts during. *Journal of Food Engineering*, 86: 584-594 (2008).

Moreno, J., Simpson, R., Baez, A., Morales, J. Muñoz, C. Sastry, S., Almonacid, S. Effect of ohmic heating and vacuum impregnation on the osmodehydration kinetics and microstructure of strawberries (cv. Camarosa). *LWT - Food Science and Technology*, 45: 148-154 (2012).

North, M.F., Lovatt, S.J. Freezing Methods and Equipment. En *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*, 2nd edition, ed. Da-Wen Sun, capítulo 8. CRC Press, USA. ISBN 978-1-43983-604-0, 187- 197 (2011).

Oms-Oliu, G., Soliva-Fortuny, R., Martín-Belloso, O. Effect of ripeness on the shelf-life of fresh-cut melon preserved by modified atmosphere packaging. *European Food Research Technology*, 225: 301–311 (2007).

Parra, P.A. Papaya o Mamón (Carica papaya) en Argentina. *Panorama de la Cadena Agroindustrial* (2012). Disponible en: http://www.minagri.gob.ar/site/desarrollo_rural/producciones_regionales/01_origen_vegetal/02_frutas_tropicales/_informes/panorama_papaya_o_mamon_2012.pdf (consultado 05-05- 2015).

Peleg, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53: 1216-1219 (1988).

Pereira, L.M., Rodrigues, A.C.C., Sarantópoulos, C.I.G.L., Junqueira, V.C.A., Cunha, R.L., Hubinger, M.D. Influence of modified atmosphere packaging and osmotic dehydration on the quality maintenance of minimally processed guavas. *Journal of Food Science*, 69: 172–177 (2004).

Pereira, T., Gomes de Almeida, P.S., Goncalves de Azevedo, I., Da Cunha, M., Goncalves de Oliveira, J., Gomes da Silva, M., Vargas, H. Gas diffusion in „Golden“ papaya fruit at different maturity stages. *Postharvest Biology and Technology*, 54: 123–130 (2009).

Perez-Lopez, I., Welti-Chanes, J., Lopez-Malo, A., Palou, E., Ibarz, A. Calcium incorporation in papaya by low temperature blanching. *Enn 2002 IFT Annual Meeting Book of Abstracts* (306-22), Anaheim, CA, 74 (2002).

Phothiset, S., Charoenrein, S. Effects of freezing and thawing on texture, microstructure and cell wall composition changes in papaya tissues. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94: 189–196 (2014).

Ramallo, L.A., Martino, M.N., Mascheroni, R.H. Special (Emerging) Freezing Techniques (Dehydrofreezing, Pressure-Shift Freezing, Ultrasonic-Assisted Freezing, and Hydrofluidization Freezing), Capítulo 16 en Operations in Food Refrigeration, Ed. R.H. Mascheroni, CRC Press. ISBN: 978-1-4200-5548-1 (2012).

Ramallo, L.A., Mascheroni, R.H. Dehydrofreezing of pineapple. Journal of Food Engineering, 99: 269-275 (2010).

Rastogi, N.K., Nguyen, L. T., Balasubramaniam, V.M. Effect of pretreatments on carrot texture after thermal and pressure-assisted thermal processing. Journal of Food Engineering, 88: 541–547 (2008).

Resende, J.V., Cal-Vidal, J. Frutos de melão submetidos a pré-tratamentos com hidrocolóides: efeitos do processo de congelamento sobre a microestrutura celular. Ciencia e Tecnologia de Alimentos, 22: 295-304 (2002).

Ribeiro, A.C.F., Marigese, R.B.B.J., Gomes, J. C.S., Lobo, V.M.M., Estesio, M.A. Diffusion of calcium gluconate in aqueous solutions of lactose at 298.15 K. Food Chemistry. 126:1186–1189 (2011).

Rodrigues, A.C.C., Cunha R.L., Hubinger M.D. Rheological properties and colour evaluation of papaya during osmotic dehydration processing. Journal of Food Engineering, 59: 129–135 (2003).

Sacchetti, G., Gianotti, A., Dalla Rosa, M. Sucrose–salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatments. Journal of Food Engineering, 49: 163-173 (2001).

Salvadori, V.O. Freezing and thawing. Sección A, Capítulo 2, en Operations in Food Refrigeration, Ed. R.H. Mascheroni, CRC Press, ISBN 978-1-4200-5548-1 (2012).

Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H. Prediction of freezing and thawing times of foods by means of a simplified analytical method. Journal of Food Engineering, 13(1):67 78 (1991).

Salvadori, V.O., Mascheroni, R.H. Tiempos: Un software de cálculo de tiempos de refrigeración y congelación de alimentos. Herramientas de Cálculo para la Ingeniería de Alimentos, Vol. III: 25-31 (1997).

Sareban, M. y Abbasi Souraki, B. Anisotropic diffusion during osmotic dehydration of celery stalks in salt solution. Food and Bioprocess Processing, 98: 1–172 (2016).

Sato, A.C.K., Sanjinéz-Argandoña, E.J., Cunha, R.L. The effect of addition of calcium and processing temperature on the quality of guava in syrup. *International Journal of Food Science and Technology*, 41: 417-424(2006).

Schweiggert, R.M., Björn Steingass, C., Mora, E., Esquivel, P., Carle, R. Carotenogenesis and physico-chemical characteristics during maturation of red fleshed papaya fruit (*Carica papaya* L.). *Food Research International*, 44: p 1373-1380 (2011).

Silva, K.S., Fernandes, M.A, Mauro, M.A. Osmotic Dehydration of Pineapple with Impregnation of Sucrose, Calcium, and Ascorbic Acid. *Food and Bioprocess Technology*, 7: 385-397 (2014b).

Silva, K.S., Fernandes, M.A., Mauro, M.A. Effect of calcium on the osmotic dehydration kinetics and quality of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 134: 37–44 (2014a).

Silveira, A.C., Aguayo, E., Chisaric, M., Artés, F. Calcium salts and heat treatment for quality retention of fresh-cut „Galia” melon. *Postharvest Biology and Technology*, 62: 77–84 (2011).

Singh, B., Kumar, A, Gupta, A.K. Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrot cubes. *Journal of Food Engineering*, 79: 471–480 (2007).

Singh, R.P., Heldman, D. R. Food Freezing. Capítulo 6, en *Introduction to Food Engineering*, Elsevier, ISBN: 978-0-12-646380-4 (1984).

Singh, S.P. Papaya (*Carica papaya* L.) In: Yahia, E.M. (Ed.), *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits*, vol. 4: Mangosteen to White Sapote. Woodhead Publishing Limited, UK, p 86–124 (2011). ISBN: 978-1-84569-733-4.

Siramard, S., Charoenrein, S. Effect of ripening stage and infusion with calcium lactate and sucrose on the quality and microstructure of frozen mango. *International Journal of Food Science and Technology*, 49: 2136-2141 (2014).

Statgraphics, Plus 5.1. Statpoint Technologies, Inc, Warrenton, Va, USA (2009).

Stone, H., Sidel, J.L., Oliver, S., Woolsey, A., Singleton, R.C. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technology*, 28:24-34 (1974).

Suutarinen, J., Heiska, K., Moss, P., Autio, K. The effects of calcium chloride and sucrose prefreezing treatments on the structure of strawberry tissues. *LWT-Food Science and Technology*, 33: 89–102 (2000).

Szczesniak, A.S., Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference*, 13: p 215–225 (2002).

Talens, P.; Martínez-Navarrete, N.; Fito, P.; Chiralt, A. Changes in optical and mechanical properties during osmodehydrofreezing of kiwi fruit. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3: 191-199 (2002).

Telis, V.R.N., Telis-Romero, J., Sobral, P.J.A., Gabas, A.L. Freezing point and thermal conductivity of tropical fruit pulp: mango and papaya. *International Journal of Food Properties*, 10: 73-84 (2007).

Torres, J.D., Talens, P., Escriche, I., Chiralt A. Influence of process conditions on mechanical properties of osmotically dehydrated mango. *Journal of Food Engineering*, 74: 240–246 (2006).

Udomkun, P., Argyropoulos, D., Nagle, M., Mahayothee, B., Müller, J. Sorption behaviour of papayas as affected by compositional and structural alterations from osmotic pretreatment and drying. *Journal of Food Engineering*, 157:14-23 (2015).

Valente, A.J.M., Ribeiro, A.C.F., Rita, M.B.B.J., Carvalho, R.A., Estes, M.A., Lobo, V.M.M. Transport properties of aqueous solutions of calcium lactate in the absence and presence of β -cyclodextrin. *Journal of Molecular Liquids*, 161:125-131(2011).

Verdini, R.A., Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C. Calcium uptake during immersion of strawberries in CaCl_2 solutions. *Journal of Food Science*, 73: C533-C539 (2008).

Vij, T., Yash, P. A review on medicinal properties of *Carica papaya* Linn. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 5:1-6 (2015).

Wall, M., Ascorbic acid, vitamin A, and mineral composition of banana (*Musa* sp.) and papaya (*Carica papaya*) cultivars grown in Hawaii. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19: 434-445 (2006).

Zielinska, M., Markowski, M. The influence of microwave-assisted drying techniques on the rehydration behavior of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Food Chemistry*, 196: 1188–1196 (2016).

Zugarramurdi, A., & Lupin, H. M. A model to explain observed behavior on fish salting. *Journal of Food Science*, 45: 1305–1311 (1980).

ANEXOS

Anexo I. Definiciones del Código Alimentario Argentino de frutas y hortalizas cocidos en almíbar

Artículo 807 (Dec 112, 12.1.76): "Con la denominación genérica de Confituras, se entienden los productos obtenidos por cocción de frutas, hortalizas, o tubérculos (enteros o fraccionados), sus jugos y/o pulpas, con azúcares (azúcar, dextrosa, azúcar invertido, jarabe de glucosa o sus mezclas), los que podrán ser reemplazados parcial o totalmente por miel. Se entiende por fruta abrillantada las frutas y cáscaras preservadas en azúcar cristalizado (papaya, cáscara de sandía, cáscara de naranja, etc.).

Artículo 809 (Dec 112, 12.1.76): "Con la denominación genérica de Frutas, Hortalizas o Tubérculos en almíbar, se entiende la confitura elaborada cocinando con una solución de los edulcorantes mencionados en el Artículo 807:

a) Trozos más o menos grandes de frutas o frutas más o menos pequeñas (higos, quinotos u otros semejantes) frescos o conservados.

b) Hortalizas o tubérculos: pelados, enteros o fraccionados, frescos o conservados.

Deberá cumplimentar las siguientes condiciones:

c) La fase líquida deberá separarse fácilmente de la fruta, tubérculo u hortaliza; será límpida y sólo se admitirá una leve turbiedad producida por los desprendimientos naturales que pueden ocurrir durante el procesado.

d) Cuando el producto se presente en envase herméticamente cerrado y esterilizado en forma industrial, la fase líquida deberá contener una cantidad de sólidos solubles no menor de 55°Brix (medidos por refractometría según la Escala Internacional para sacarosa).

e) Cuando el producto se presente en envase no hermético ni esterilizado en forma industrial, la fase líquida deberá tener una cantidad de sólidos solubles no menor de 72°Brix (medidos por refractometría según la Escala Internacional para sacarosa).

f) La proporción de fruta, tubérculo u hortaliza en envases de cualquier capacidad, no será menor de 40,0% en peso del agua destilada a 20°C que cabe en el envase totalmente lleno y cerrado.

Este producto se rotulará:

... en almíbar,

Llenando el espacio en blanco con el nombre de la fruta, tubérculo u hortaliza, formando una o dos frases con caracteres de igual tamaño, realce y visibilidad.

Si se tratara de mezcla, se enunciarán en el orden decreciente de sus proporciones. En el rótulo se consignará: peso total y peso del producto escurrido".

Anexo II. Encuestas

Encuesta electrónica sobre el consumo de mamón

Se realizó una encuesta electrónica sobre el consumo del mamón por medio de un formulario de la aplicación Google Drive (Google Inc., USA) (<https://docs.google.com/forms/d/1cJCyQ0uhvtgnB4OtKm-T8-agiJCsvBn6OHt6a9u2qMk/edit>), con la premisa de que sean consumidores de la fruta ya sea fresca o procesado. En la encuesta participaron 94 personas (58 mujeres y 36 hombres), de entre 20 y 60 años de edad, el 80% de las personas que respondieron la encuesta residen en la provincia de Misiones y el resto lo hace en las de las provincias de Buenos Aires, Corrientes y Tucumán.

En la encuesta se indagó sobre el consumo de la fruta fresca y de la fruta en almíbar, cada participante contestó las siguientes preguntas:

- ✓ ¿Usted consume mamón fresco?
- ✓ ¿Con que frecuencia consume mamón fresco?
- ✓ ¿Usted consume mamón en almíbar?
- ✓ ¿Con qué frecuencia consume mamón en almíbar?
- ✓ ¿De qué otra manera consume el mamón?
- ✓ ¿Dónde adquiere el mamón en fruta?
- ✓ ¿Usted elabora mamón en almíbar?
- ✓ ¿Cómo elabora el mamón en almíbar?
- ✓ ¿Utiliza alguno de los siguientes aditivos para darle dureza a la fruta?

Encuesta de reclutamiento de consumidores de mamón en almíbar

Estamos haciendo una investigación acerca de las frutas en almíbar. ¿Tendría inconveniente en ayudarnos respondiendo unas pocas preguntas?

Nombre:

Edad:

¿Consume usted frutas en almíbar?

¿De cuáles de los siguientes productos es Usted consumidor y con qué frecuencia los consume?

Higos en almíbar_

Una vez por semana_ Una vez por mes_ Una o dos al año_ Otro_

Mamón en almíbar_

Una vez por semana_ Una vez por mes_ Una o dos al año_ Otro_

Durazno en almíbar_

Una vez por semana_ Una vez por mes_ Una o dos al año_ Otro_

Zapallo en almíbar_

Una vez por semana_ Una vez por mes_ Una o dos al año_ Otro_

¿Tiene usted algún comentario acerca de estos productos?

Anexo III. Planillas de análisis sensorial de mamón en almíbar

Planilla de generación de descriptores.

PAPAYA EN ALMÍBAR **BUSQUEDA DE DESCRIPTORES**

Nombre: Fecha:.....

Email: Cel:.....

Observe y pruebe las muestras. Describa con palabras las sensaciones que usted percibe

<i>Muestras</i>	<i>Se parecen en</i>	<i>Se diferencian en</i>
581 vs 105		
105 vs 914		
914 vs 723		
723 vs 581		

Escala de medición de 10 cm

ANÁLISIS DESCRIPTIVO DE PAPAYA EN ALMÍBAR

Nombre: Edad: Fecha: MUESTRA N°:

Evalúe las muestras y marque sobre la escala la puntuación que mejor describa el atributo analizado.

COLOR:

Naranja

Mermelada Naranja

Mermelada ciruela

TEXTURA MANUAL:

Fuerza de Compresión

Poca

Mucha

Fuerza de Corte

Poca

Mucha

TEXTURA BUCAL:

Firmeza

Queso cremoso

Queso criollo

Trabajo Bucal

Poco

Mucho

Firmeza externa/interna

Poca

Mucha

SABOR:

Mamón

Verde

Maduro

Intensidad global

Poca

Mucha

Test de ordenamiento por preferencia

EVALUACION SENSORIAL DE MAMÓN EN ALMÍBAR

Nombre: **Edad:** **Fecha:**

Usted recibirá 4 muestras. Por favor ordene las muestras según el orden de preferencia escribiendo el número de la muestra que más le gusta a la izquierda siguiendo hacia la derecha con las que le gustan menos.

TEXTURA: Según su textura responda:

.....
Gusta más Gusta menos

En relación a la que le gusta más escriba el por qué:

.....

SABOR:

.....
Gusta más Gusta menos

En relación a la que le gusta más escriba el por qué:

.....

PREFERENCIA GLOBAL: Teniendo en cuenta todas las características de las frutas en almíbar responda:

.....
Gusta más Gusta menos

En relación a la que le gusta más escriba el por qué:

.....

Anexo IV. Planillas de análisis sensorial de mamón congelado**Ficha de evaluación del test del triángulo**

Nombre: **Evaluador N°**.....

Examine las muestras de izquierda a derecha (visualmente, con el tacto, el olfato y el gusto). Dos de estas muestras son idénticas y una es diferente. Por favor circule la muestra diferente.

727

955

351

Escala hedónica de mamón congelado en helado

Nombre:.....Edad:.....Evaluador N°:.....									
Usted recibirá 3 muestras de mamón en helado de crema americana . Utilizando la siguiente escala, por favor, evalúe la aceptabilidad de cada atributo. Primero evalúe todos los atributos de la primera muestra y luego pase a la siguiente. Beba agua para neutralizar el sabor de la muestra analizada y continúe con la siguiente.									
Muestra N° 752:									
	Disgusta							Gusta	
Color	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Textura	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sabor	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aceptabilidad general	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Muestra N° 325:									
	Disgusta							Gusta	
Color	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Textura	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sabor	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aceptabilidad general	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Muestra N° 479:									
	Disgusta							Gusta	
Color	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Textura	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sabor	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aceptabilidad general	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>